

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності _____
(код і назва)

на тему: Технологія впровадження наночастинок благородних металів в структуру кремнієвих сонячних елементів

Виконав: студент 2 курсу, групи ДП-72мп
(шифр групи)

Дідиченко Денис Віталійович _____
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник доц., к.т.н. Коваль В.М. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., доц., к.т.н. Орлов А.Т. _____

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. _____

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2018 року

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 125 сторінках, вона містить 4 розділи, 74 ілюстрацій, 20 таблиць та 40 джерел в переліку посилань.

Тема магістерської дисертації – Технологія впровадження наночастинок благородних металів в структуру кремнієвих сонячних елементів.

Об'єктом дослідження є кремнієві сонячні елементи з осадженими наночастинками благородних металів різного розміру, форми та концентрації.

Предмет роботи – дослідження структурних, електричних та оптичних характеристик ФЕП в залежності від розміру, форми та концентрації наночастинок.

Мета роботи – дослідити вплив наночастинок благородних металів різного розміру, форми та концентрації на фотоелектричні характеристики кремнієвих сонячних елементів.

В першому розділі подано огляд літератури, що розглядає можливі варіанти застосування наночастинок благородних металів в фотовольтаїці, сенсориці та біомедицині.

В другому розділі роботи описується технологія синтезу наночастинок. Наведено результати дослідження осаджених на прилад наночастинок: АСМ та СЕМ знімки структури поверхні, результати хімічного аналізу, EDX-спектри, спектри пропускання.

В третьому розділі наведено результати дослідження впливу благородних металів на фотоелектричні характеристики сонячних елементів при осадженні зверху на прилад та в структуру приладу та на їх довготривалу стабільність.

Четвертий розділ включає в себе стартап-проект на основі проведених досліджень. Опис та технологічний аудит ідеї, аналіз ринку, розробка ринкової стратегії та маркетингової програми стартап-проекту.

СОНЯЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, ТОНКА ПЛІВКА, ГЕТЕРОСТРУКТУРА,
НАНОЧАСТИНКИ, БЛАГОРОДНІ МЕТАЛИ, ОСАДЖЕННЯ,
ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

ABSTRACT

The work is presented on 125 pages consisting of 4 parts, 74 figures, 22 tables and 40 sources in the list of references.

The topic of the Master's thesis is technology of injection of noble metal nanoparticles into silicon solar cells structure.

The object of the study are silicon solar cells with noble metal nanoparticles of different sizes, shapes and concentrations deposited on their surfaces.

The subject of the work – study of structural, electrical and optical characteristics of solar cells depending on nanoparticle size, shape and concentration.

The purpose of the work – to examine the influence of noble metals nanoparticles of different sizes, shapes and concentrations on the photoelectric characteristics of silicon solar cells.

The first chapter provides a literature review that examines possible applications of noble metal nanoparticles in photovoltaic, sensorics and biomedicine.

In the second section, the technology of nanoparticles synthesis is described. The results of research: AFM and SEM images of solar cells surface, chemical analysis results, EDX-spectra and transmittance spectrum were presented.

The third chapter provides research results of the influence of noble metal nanoparticles deposited on or into solar cell structure on photoelectric characteristics and long-term stability.

The fourth section includes a startup project based on the research. A description and technological audit of the idea, market analysis, market strategy development and marketing program of the startup project are developed.

SOLAR CELL, THIN FILM, HETEROSTRUCTURES, NOBLE METALS, DEPOSITION, PHOTOELECTRIC CHARACTERISTICS.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ..... | 6 |
| ВСТУП..... | 7 |
| 1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ВИКОРИСТАННЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК В ЕЛЕКТРОНІЦІ..... | 10 |
| 1.1. Аналіз впливу металевих наночастинок на фотоелектричні характеристики сонячних елементів..... | 10 |
| 1.2. Вивчення впливу металевих наночастинок на відгук сенсорів органічних та неорганічних речовин..... | 31 |
| 1.3. Аналіз використання металевих наночастинок для біомедичних приладів..... | 42 |
| 2. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ..... | 53 |
| 2.1. Технологія синтезу наночастинок золота та срібла поліольним методом..... | 53 |
| 2.2. Дослідження структурних особливостей та хімічного складу синтезованих наночастинок (ПЕМ, СЕМ, EDX)..... | 56 |
| 2.3. Вивчення впливу наночастинок благородних металів на оптичні спектри пропускання прозорих структур..... | 64 |
| 2.4. Вивчення впливу наночастинок благородних металів на оптичні показники прозорих структур..... | 79 |
| 3. ТЕХНОЛОГІЯ ВВЕДЕННЯ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА ТА СРІБЛА ДО СКЛАДУ КРЕМНІЄВОГО ФЕП..... | 82 |
| 3.1. Вивчення впливу наночастинок благородних металів на фотоелектричні характеристики ФЕП при осадженні зверху на прилад.... | 82 |
| 3.2. Вивчення впливу наночастинок благородних металів на фотоелектричні характеристики ФЕП при введенні всередину приладу... | 87 |

| | |
|---|-----|
| 3.3. Дослідження впливу наночастинок благородних металів на довготривалу стабільність роботи ФЕП..... | 101 |
| 4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ НА ОСНОВІ МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ..... | 110 |
| 4.1. Опис ідеї проекту..... | 110 |
| 4.2. Технологічний аудит ідеї проекту..... | 111 |
| 4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту..... | 112 |
| 4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту..... | 115 |
| 4.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту..... | 116 |
| ВИСНОВКИ..... | 119 |
| ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ..... | 121 |

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

ІЧ – інфрачервоний;

КЕФ – кремній, легований фосфором;

ККД – коефіцієнт корисної дії;

ЛППР – локалізований плазмон-поляритонний резонанс;

НЧ – наночастинки;

ПВП – полівінілпіролідон;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

ППР – плазмон-поляритонний резонанс;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

РЗМ – рідкоземельні метали;

УФ – ультрафіолет;

ФЕП – фотоелектричний перетворювач;

EDX – енергодисперсійний аналізатор;

ІТО – оксид індію-олова;

FF – філфактор;

$I_{кз}$ – струм короткого замикання;

$U_{рк}$ – напруга розмікненого кола;

ВСТУП

На сьогоднішній день розвиток фотоелектричних перетворювачів є актуальною темою, через зростаючий попит та зацікавленість в відновлюваних джерелах енергії. Невичерпна «зелена» сонячна енергія, що поширена по всій території планети, має ефективно використовуватись для боротьби з надмірним використанням викопного палива, що, окрім своєї скінченності, сприяє забрудненню оточуючого середовища та екологічним проблемам. Таким чином, необхідність в дешевих та чистих джерелах енергії для повсякденного використання в житті людини викликала комерційні дослідження та розробку фотоелектричних перетворювачів на основі кремнію, що є одним з найбільш поширених елементів на планеті. Проте, досі існують недоліки, що не дозволяють широко використовувати сонячні перетворювачі – їх порівняно низька ефективність, яка обумовлена відбиванням значної частини падаючого електромагнітного випромінювання від поверхні кремнієвого ФЕП та неузгодженістю спектру світла та спектру поглинання кремнія [1].

Для узгодження спектрів використовують спектральні конвертори сонячного випромінювання на основі НЧ, що містять рідкісноземельні елементи [2, 3]. Однак такий спосіб підвищення ефективності ФЕП має значну вартість через високу ціну РЗМ. Одним із способів збільшення захоплення світла поверхнею ФЕП є операція текстурування, що полягає у формуванні на поверхні пірамідок мікронного розміру, що представляють собою геометричну пастку для світлових променів, які через багатократні внутрішні відбивання більшою мірою поглинаються, аніж відбиваються від поверхні приладу. Однак текстурування збільшує поверхневу площу, що збільшує поверхневу рекомбінацію носіїв заряду. Тому активно вивчаються інші способи захоплення світла, які б не збільшували рекомбінаційні втрати. Одним із таких способів є використання плазмонних наноструктур у складі сонячних елементів.

Ідея використання плазмонних наноструктур в сонячних елементах ґрунтується на збільшенні поглинання сонячного світла активним шаром приладу.

При цьому наночастинки можуть розташовуватись як на поверхні ФЕП, так і впроваджуватись в його середину між різними функціональними шарами. Існують два основних механізми, якими можна пояснити вклад металевих НЧ в зростання фотоструму, а отже, підвищення ефективності роботи сонячних елементів – ефект локалізації ближнього поля та механізм розсіювання світла. Коли металеві НЧ опромінювати світлом, то в них спостерігаються колективні осциляції електронів. Коли частота коливання електронів узгоджується з частотою падаючого світла, виникає резонанс – плазмон-поляритонний резонанс (ППР). Ці електрони призводять до виникнення електромагнітного поля на поверхні НЧ і амплітуда цього поля зростає у випадку частинок, що близько розташовані. Цей ефект відомий як ближньо-польова концентрація світла. Однак для того, щоб даний ефект мав місце НЧ мають якомога щільніше прилягати до р-n-переходу.

Інший механізм впливу металевих НЧ на характеристики ФЕП називається плазмонним розсіюванням світла. Падаюче світло на резонансній частоті може бути поглинуте або розсіяне вглиб приладу в залежності від розміру НЧ. Співвідношення ефективного поперечного січення обох процесів і визначає результат взаємодії світла з цими наночастинками. Було встановлено, що менші НЧ мають вище значення площі ефективного поперечного січення поглинання, аніж розсіювання, тому для дрібних НЧ спостерігаються значні втрати на поглинання. Наночастинки більшого розміру використовуються для ефективного розсіювання падаючого світла у внутрішній поглинальний шар (абсорбер) ФЕП, збільшуючи довжину оптичного шляху в ФЕП. Зростання фотоструму в сонячних елементах за рахунок металевих наночастинок, нанесених зверху на прилад, може бути пояснено саме механізмом розсіювання світла. Таким чином, завдяки металевим НЧ у ФЕП має місце плазмонне захоплення світла, а самі наноструктури розглядаються як ефективні збирачі світла для сонячних елементів.

В плазмонних сонячних елементах використовують наступні металеві наночастинки – Cu, Al, Au, Ag, Pd. Наночастинки Cu та Al мають своєю перевагою низьку вартість, однак мають і значний недолік – швидке окислення, а, отже, нестабільний ППР. Більшість досліджень сфокусовані на використанні

благородних металів, які характеризуються наявністю резонансу у видимій частині спектру, а також значною інертністю до впливу навколишнього середовища. Найбільш використовуваними металами для плазмонних застосувань є золото та срібло. До переваг срібних НЧ слід віднести низькі поглинальні втрати внаслідок вищої величини ефективного поперечного січення процесу розсіяння світла. Однак на поверхні даних НЧ формується оксидний шар, що здатний поглинати світло і викликати гасіння. Золоті НЧ не окислюються на повітрі, однак для появи переважного розсіння світла у порівнянні з поглинанням потрібні НЧ більшого розміру, аніж для срібних НЧ. Було встановлено, що великі золоті НЧ розсіюють більше світла у прямому напрямку, аніж срібні НЧ того ж розміру. Це робить золоті НЧ більш перспективними для використання їх в сонячних елементах, аніж срібні НЧ, що було показано у попередніх роботах [4 – 6].

До цих пір основними методиками одержання НЧ на поверхні ФЕП були вакумні методи осадження, які супроводжувались або високотемпературними операціями осадження, або високотемпературним відпалом після осадження. Однак для виробництва тонкоплівкових фотоелектричних модулів потрібні нові недорогі та низькотемпературні методи нанесення металевих НЧ. Досить перспективним підходом є колоїдний синтез НЧ з наступним осадження їх на поверхню ФЕП. Технологія виготовлення таких ФЕП повністю узгоджується зі стандартною технологією виготовлення фотоелектричних приладів і не збільшує поверхневу площу приладу.

Метою даної роботи є вплив наночастинок благородних металів різного розміру, форми та концентрації на фотоелектричні характеристики кремнієвих сонячних елементів.

Для цього потрібно було виконати наступні завдання: 1) провести аналіз методів осадження та фізичних основ використання наночастинок благородних металів в електроніці; 2) розробити технологію осадження наночастинок благородних металів на функціональні шари кремнієвих сонячних елементів; 3) встановити вплив розміру, форми та концентрації наночастинок благородних металів на фотоелектричні характеристики кремнієвих сонячних елементів.

1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ВИКОРИСТАННЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК В ЕЛЕКТРОНІЦІ

1.1. Аналіз впливу металевих наночастинок на фотоелектричні характеристики сонячних елементів

Наночастинки благородних металів знайшли широке застосування у фотовольтаїці в якості способу покращення робочих характеристик сонячних елементів. Вони можуть застосовуватись для покращення оптичних та електричних характеристик ФЕП [7 – 9], а саме: підвищення зовнішньої квантової ефективності та поглинання світла [10], підвищення ефективності збору енергії шляхом розсіювання та концентрації електромагнітного поля в активній області пристрою [11]. За останні 10 років було опубліковано велику кількість робіт у цій галузі (рис. 1.1), і щороку ця кількість продовжує зростати, що свідчить про актуальність зазначеного дослідження [12].

Розрізняють два підходи у осадженні наночастинок на поверхню сонячних елементів – зверху на сонячний елемент [7 – 9, 11] та впровадження в середину структури приладу [10, 11, 13].

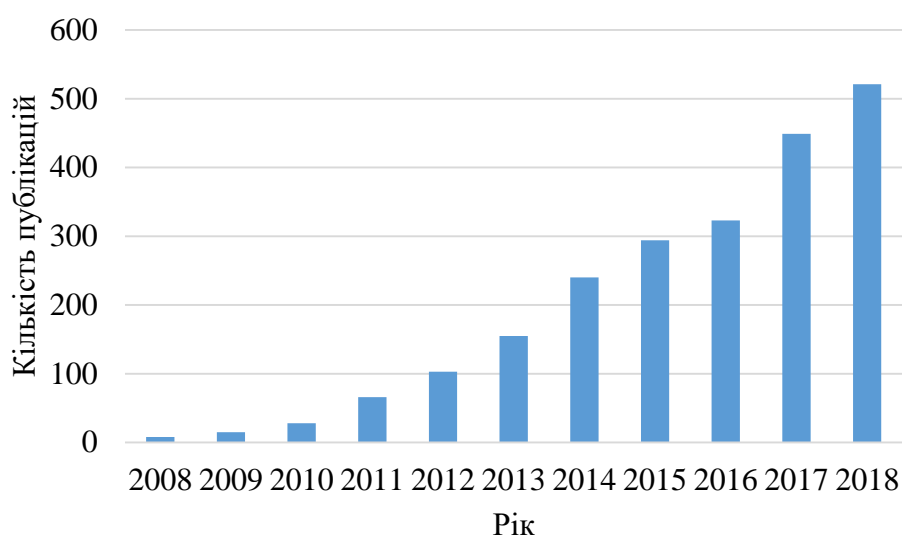


Рисунок 1.1 – Кількість опублікованих дослідницьких робіт в системі ScienceDirect за ключовими словами “plasmonic” та “solar cells”

1.1.1. Осадження наночастинок благородних металів на поверхню ФЕП.

Осадження наночастинок зверху на прилад є дуже популярним через легкість реалізації. На рис. 1.2. зображено структуру з наночастинками на поверхні ФЕП. Підвищення ККД відбувається наступним чином: світло розсіюється та захоплюється напівпровідниковою тонкою плівкою завдяки багатократному та великокутному розсіюванню, що спричиняє збільшення ефективної довжини оптичного шляху всередині елементу [11].

Для формування сонячного елементу застосовуються різні типи структур, що можуть являти собою моно- чи гетероструктури. За типом матеріалу, осадження може відбуватись на аморфний, кристалічний та монокристалічний кремній, а також на скло. Розглянемо наведені класифікації та порівняємо їх вплив на фотоелектричні характеристики.

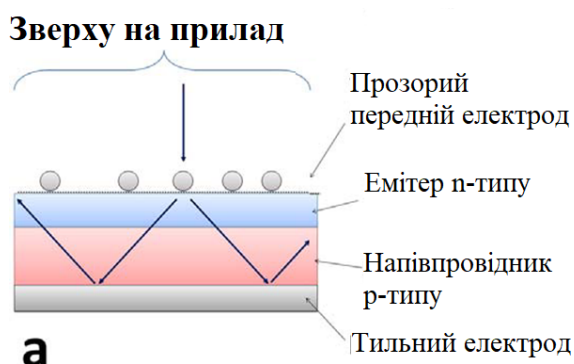


Рисунок 1.2 – Плазмонна конфігурація захоплення світла для тонкоплівкових сонячних елементів з наночастинками зверху на приладі [11]

Гетероструктури, що застосовувались для осадження на них наночастинок благородних металів мали наступний вигляд (рис. 1.3): наночастинки золота / a-Si:H (n-типу) / c-Si (p-типу) [14, 15]. Важливим параметром, що характеризує сонячні елементи є товщина емітерного шару a-Si:H. Зазначається, що її значення має лежати в межах від 5 до 25 нм. Осадження емітерного шару a-Si:H відбувалось за допомогою плазмо-хімічного осадження з газової фази на підкладку c-Si (100) p-типу, з питомим опором $\rho \cong 1 \text{ } \Omega\text{см}$ [15].

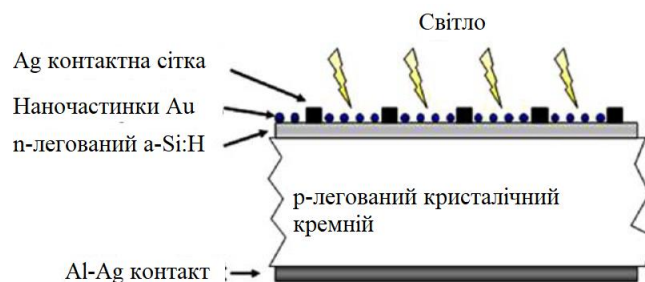


Рисунок 1.3 – Гетероструктура з осадженими наночастинками золота [15]

В роботах не застосовувався *i*-шар між підкладкою *p*-типу та *n*-шаром *a-Si:H*, в основному через осадження емітера, що відбувалось за допомогою плазми $\text{SiF}_4\text{-H}_2$ [14, 15].

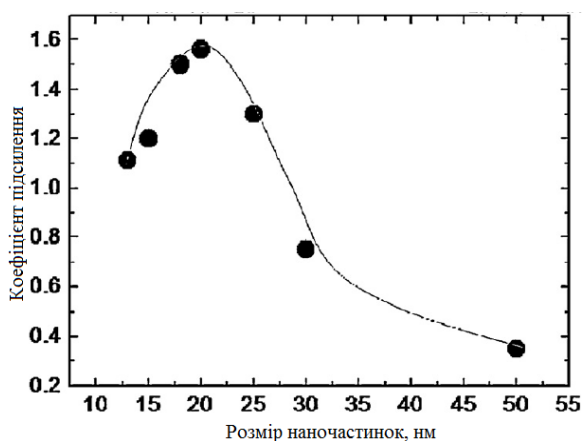


Рисунок 1.4 – Залежність коефіцієнту підсилення від розміру наночастинок [14]

Для осадження використовувались наночастинки золота діаметром 10 – 50 нм [14] та 20 – 30 нм [15]. Осадження проводилось шляхом розпилення мішені золота плазмою *Ar* за температури в діапазоні 60 – 600°C. Було встановлено, що найбільш оптимальний коефіцієнт підсилення спостерігається для наночастинок діаметром 20 нм (рис. 1.4). Спостережуване підсилення може бути пов'язане з сильною концентрацією локального поля поблизу наночастинок, що збільшує поглинання в оточуючому напівпровідниковому матеріалі, так як ефекти розсіювання не є досить впливовими для цього розміру наночастинок [14].

Для отримання наночастинок оптимального діаметру контролювалась температура процесу розпилення. Для отримання наночастинок діаметром 20 – 30

нм була обрана температура процесу в 200°C , додатково, для більшої точності, регулювався час розпилення [15].

Щодо впливу наночастинок золота на фотоелектричні характеристики, то, в порівнянні зі зразком без наночастинок, в обох випадках було отримано підсилення струму короткого замикання на 20 – 20.5%, зростання максимальної потужності на 25%, та філ-фактору на 3% [14, 15].

Осадження також проводилось на тонкоплівкові структури з аморфного кремнію, їх структура виглядала наступним чином: 1) Ag фронтальний контакт / наночастинок золота / ITO (80 нм) / n^+ (a-Si, 20 нм) / i a-Si (100/500 нм) / p^+ a-Si (20 нм) / кремнієва пластина (600-700 мкм) (рис. 1.5, а) [16, 17]; 2) наночастинок золота / ITO (20 нм) / p a-Si:H (10 нм) / i a-Si:H (220 нм) / n a-Si:H (10 нм) / фольга з нержавіючої сталі (рис. 1.5, б) [18].

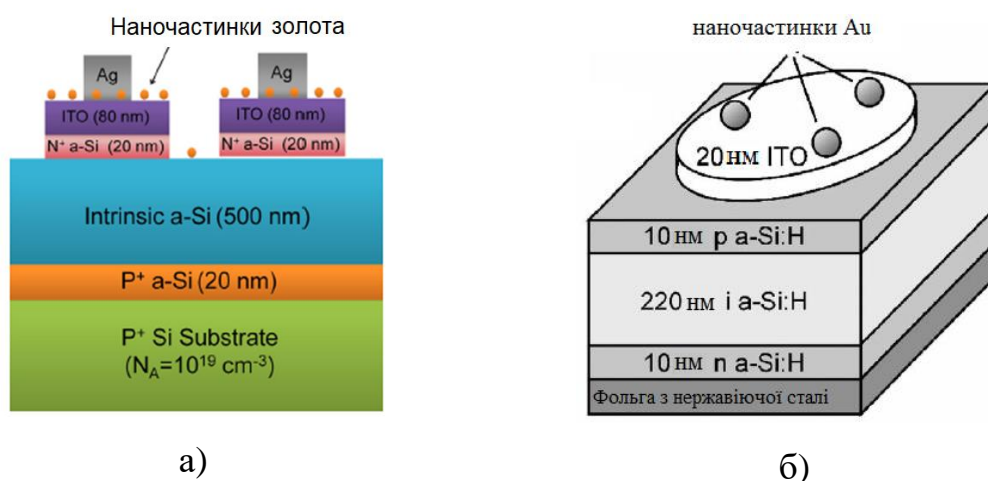


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення тонкоплівкових структур з наночастинками золота, що осаджувались методом центрифугування (а) та занурення (б) [17, 18]

В роботах [16, 17] вирощування n^+ , i та p^+ шарів виконувалось за допомогою плазмо-хімічного осадження з газової фази в один прохід на кремнієвій p^+ -підкладці. Після чого, на верхній шар, наносився шар ITO за допомогою радіочастотного розпилення. Далі осаджувались наночастинок золота, і останнім етапом було утворення фронтального срібного контакту, розміром 100 нм, який створювався шляхом вакуумного електронно-променевого напилення.

Осадження золота відбувалось методом центрифугування протягом 60 с зі швидкістю 2000 обертів за хвилину [16, 17]. Цей метод передбачає використання поверхні, що здатна обертатися. На цій поверхні закріплюється зразок, на нього наливається розчин наночастинок, що розтікаються по поверхні під дією відцентрової сили під час обертання.

Осадження наночастинок методом центрифугування виконувалось у двох варіаціях. Першою було нанесення наночастинок золота, розміром 100 нм на структуру з різною товщиною *i*-шару (100/500 нм) [16], другим варіантом було використання наночастинок золота різного розміру (від 10 до 400 нм) за сталої товщини *i*-шару в 500 нм [17].

Результати дослідження показують, що струм короткого замикання зростає, завдяки плазмонному підсиленню, як при товщині *i*-шару в 100 нм, так і 500 нм – на 10 та 7,5% відповідно. Напруга розімкнутого кола залишилась незмінною, а FF зріс на 3 та 5% відповідно. В підсумку, відносне зростання ККД склало 17,46% для 100 нм *i*-шару та 16,86% для 500 нм *i*-шару (рис.1.6, а) [16].

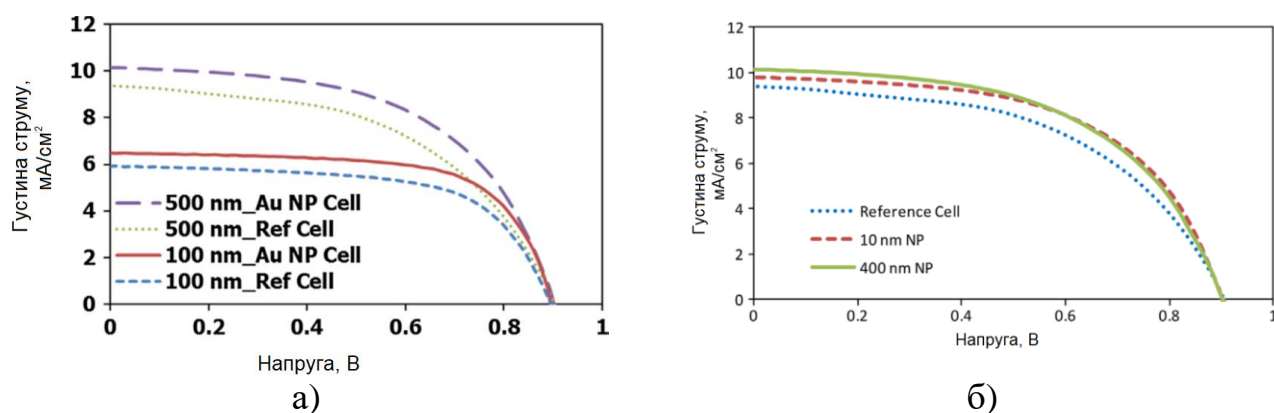


Рисунок 1.6 – Вольт-амперна характеристика сонячних елементів, що мають різну товщину *i*-шару (а) та різний розмір наночастинок (б) [16, 17]

Для структури з фіксованою товщиною *i*-шару в 500 нм було встановлено наступну залежність: зі зростанням розміру наночастинок струм короткого замикання також зростає на 5 – 8,2% для наночастинок золота розміром 10 та 400 нм відповідно. Впливу розміру наночастинок на напругу розімкнутого кола

виявлено не було (рис. 1.6, б). Відносний приріст ККД склав 13% для наночастинок золота розміром 10 нм та 17% для наночастинок золота 400 нм [17].

Для обох досліджуваних робіт зміна ККД є, головним чином, результатом зростання $I_{\text{кз}}$. FF не залежить від розміру наночастинок, але він має тенденцію до зростання зі збільшенням їх розміру. Це може бути пов'язано зі зниженням контактного опору ФЕП з додаванням металевих наночастинок [16, 17].

Проте використання наночастинок великого розміру не є оптимальним. Враховуючи результати, отримані у дослідженні [16], наночастинка золота діаметром 100 нм може розсіювати ширший діапазон довжин хвиль з піком ~ 560 нм (рис. 1.7), що збільшує оптичну довжину шляху всередині сонячного елемента. Ця оптична довжина шляху співвимірна із відстанню, що неадсорбований фотон може пройти в сонячному елементі, до виходу з нього. При збільшенні оптичної довжини шляху – збільшується поглинання всередині сонячного елемента, що є причиною покращення характеристик сонячних елементів, як при товщині i -шару в 100 нм, так і в 500 нм, після осадження наночастинок [16].

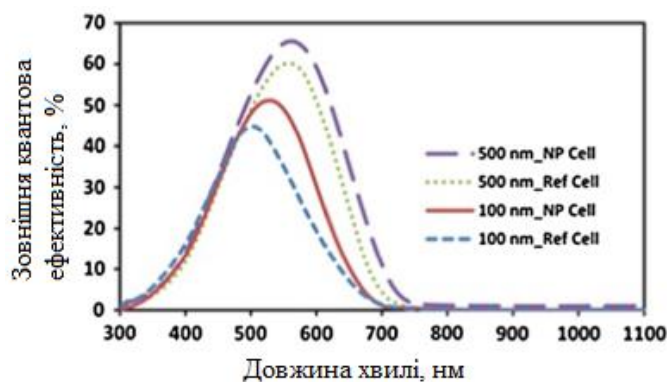


Рисунок 1.7 – Спектральна залежність зовнішньої квантової ефективності сонячного елемента від товщини i – шару та наявності наночастинок Au [16]

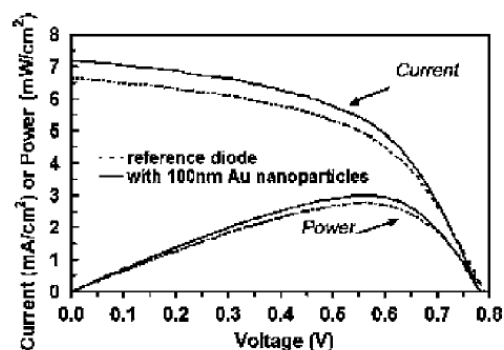


Рисунок 1.8 – Вольт-амперна характеристика 240 нм p - i - n структури, з наночастинками золота, осадженими методом занурення [18]

В дослідженні [18] представлена 240 нм p - i - n структура (рис. 1.5, б), що була осаджена за допомогою хімічного осадження з газової фази з гарячим дротом (HW-CVD) на підкладку з нержавіючої сталі. Цей метод передбачає використання гарячого носія для прискорення реакції газів. Як і в попередній

роботі, шар ІТО наносився шляхом радіочастотного розпилення протягом 3 хв за температури 350 °С.

Осадження наночастинок відбувається наступним чином: зразок спочатку витримується 5 хв в розчині змочувача Poly-L-Lysine, після цього 4 хв в розчині, що містить наночастинок золота, після чого виконується сушка з використанням N₂. Останнім етапом є очищення киснем для того, щоб прибрати залишки Poly-L-Lysine [18].

В результаті осадження наночастинок на структуру спостерігається приріст струму короткого замикання на 8,1% (рис. 1.8) та 8,3% приріст в вихідній потужності (а, отже, і в ККД).

Чисельне моделювання, що описується в роботі [19] дає змогу отримати інформацію про вибір оптимальних структур для отримання найбільшого приросту ККД. Було встановлено, що циліндричні та напівсферичні частинки призвели до значно більшого збільшення довжини шляху, ніж сферичні частинки, проте не лише форма наночастинок впливає на цей параметр. Збільшення розміру наночастинок від 100 до 150 нм зменшує максимальний приріст довжини шляху з 28-кратного до 5-кратного. Крім того, додавання шару спейсеру дає змогу покращити роботу пристрою, а вибір наноструктур золота замість срібла призвів до зниження загального ККД плазмонного шару.

Експериментальні ж випробування з виготовлення сонячних елементів, сумісних з масовим виробництвом також описані в даній роботі [20]. Наноострівки срібла, розміром 120 – 350 нм, були отримані шляхом осадження тонкого покриття срібла термічним випаровуванням та подальшим його відпалом при 200 °С в азоті (рис. 1.9). Досліджувалось два типи сонячних елементів – кремній на ізоляторі з 1,25 мкм шаром активного кремнію та 300 мкм планарний кремній на підкладці. Обидва типи демонструють значне збільшення фотоструму при певних довжинах хвиль (16-кратний приріст на довжині хвилі 1050 нм) та більш ніж 30% загальне збільшення ККД для сонячного елементу.

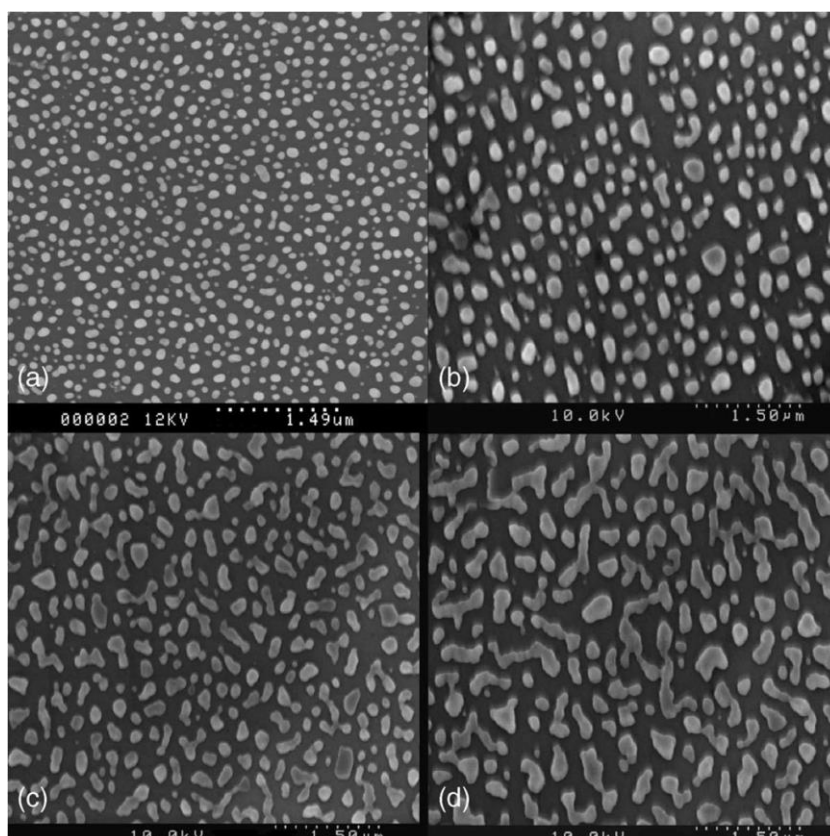


Рисунок 1.9 – СЕМ знімки, що демонструють наявність наночастинок срібла, що відповідають певному значенню товщини плівки срібла, а саме: 14 нм (a), 16 нм (b), 18 нм (c) та 27 нм (d) [11]

Також осадження наночастинок проводилось на кремнієві сонячні елементи з полірованою поверхнею [8], в тому числі й монокристалічні [7]. В обох випадках сонячний елемент створювався без антивідбиваючого покриття для вивчення впливу наноматеріалів на оптичні та електричні властивості.

Наночастинки срібла були нанесені на поліровану поверхню кремнієвих сонячних елементів Si (100) розміром 2,5x2,5 см. Враховуючи той факт, що полірований кремній використовується рідко, також досліджувалась поверхня з певним рівнем шорсткості. На першій стадії осадження з використанням пошарового методу поверхня кремнієвої підкладки була позитивно заряджена шляхом адсорбції полікатионних молекул. В якості катіону використовувався поліаліламін гідрохлориду. Антивідбиваюче покриття не використовувалось в структурі. Осадження наночастинок срібла проводилось шляхом занурення зразка в розчин. Час занурення становив 29 та 17 хв для розчинів, що містили

наночастинки розміром 100 і 140 нм відповідно. Даний час осадження було обрано завдяки попередньому осадженню на модельних полірованих зразках. Метою осадження було покриття приблизно 10% поверхні сонячного елемента, але для зразка з наночастинками розміром 140 нм такого значення досягти не вдалось. Було встановлено, що для розчину з наночастинками золота розміром 140 нм час осадження має бути збільшено до 40 хв для виконання умов експерименту.

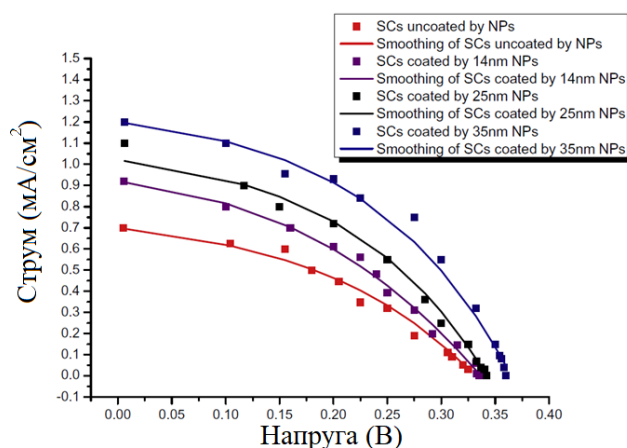
В результаті експерименту було встановлено, що осадження наночастинок срібла розміром 100 нм, при покритті зразку $9,47 \pm 1,59\%$, дає приріст струму короткого замикання у розмірі 12,6%, для наночастинок розміром 140 нм, з покриттям $6,81 \pm 0,36\%$, приріст струму короткого замикання склав 11%. Приріст FF та напруги розімкнутого кола є незначними, приріст цих характеристик не перевищує 1%. Крім цього, в роботі відзначається покращення зовнішньої квантової ефективності та зниження коефіцієнту відбиття в порівнянні зі зразком без наночастинок. Варто відзначити, що кращі результати, при довжині хвилі до 650 нм спостерігаються для наночастинок меншого розміру, а при довжині хвилі більше 650 нм – для наночастинок більшого розміру [8].

В роботі [7] для створення підкладок розміром $2 \times 2,5 \text{ см}^2$ використовувались монокристалічні кремнієві підкладки р-типу (100), для яких виконувалось полірування з однієї сторони з питомим опором в межах 1 – 10 Ом·см та товщиною 0,3 мм. Після очищення підкладка текстурувалась. Для отримання n-типу провідності для підкладки р-типу виконувалось легування шляхом дифузії фосфору, з використанням джерела твердого фосфору для формування р-n переходу. В якості фронтального контакту до n-типу та тильного до р-типу кремнію використовувались срібло та алюміній відповідно.

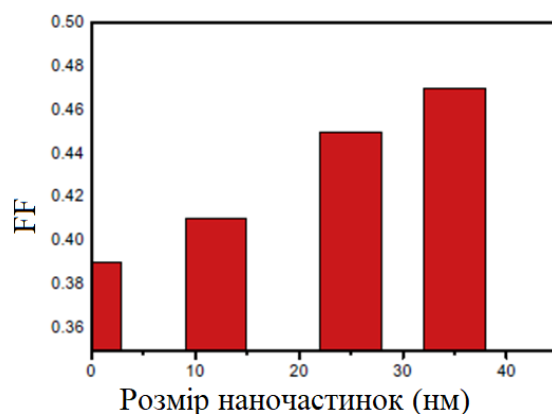
Осадження наночастинок проводилось методом занурення з наступною сушкою в печі за температури 50°C протягом 15 хв для утворення тонкої плівки. Отримані розміри наночастинок лежали в межах від 14 до 35 нм.

Дослідження показують, що збільшення розміру наночастинок призводить до збільшення струму короткого замикання на 23,9%, 30% та 41,6% відносно

еталонного зразка, для наночастинок розміром 14, 25 та 35 нм відповідно (рис. 1.10, а).



а)



б)

Рисунок 1.10 – Вольт-амперна характеристика (а) та величина FF (б), що були досліджені для зразків без наночастинок та з наночастинками розміром 14, 25 та 35 нм [7]

Максимальна густина вихідної потужності сонячного елементу збільшується зі збільшенням розміру наночастинок. Максимальна щільність потужності сонячного елементу з наночастинками срібла розміром 14 нм становила лише 13,2 мВт/см², його значення збільшилося до 16,4 мВт/см² при покритті поверхні приладу наночастинками розміром 25 нм. Крім того, збільшення розміру наночастинок до 35 нм призвело до збільшення потужності на 57% до значення 20,6 мВт/см². Аналогічні покращення спостерігаються і для величини FF (рис. 1.10, б), приріст якого складає 5, 15 та 20% та коефіцієнту відбиття, що знизився з 70% до 54, 48, 37% для наночастинок розміром 14, 25 та 35 нм відповідно.

Підводячи підсумок можна зробити висновок, що ККД збільшується з розміром наночастинок і відносний приріст становить 4% для 14 нм (збільшення ККД з 8 до 12%). Для зразків з покриттям наночастинками розміром 25 нм ККД зріс приблизно на 7% (з 8 до 15%). І, нарешті, 9 % приріст ККД показали зразки з наночастинками розміром 35 нм (від 8 до 17%) [7].

1.1.2. Введення наночастинок благородних металів в середину ФЕП.

Технологічні способи синтезу та структури приладів, що застосовувались для осадження наночастинок всередину приладу подібні до тих, що застосовувались для осадження зверху на поверхню приладу. Крім цього, при осадженні в структуру приладу популярним є застосування скла в якості підкладки.

Осадження всередину приладу може відбуватись в активний шар приладу чи на межу поділу метал-напівпровідник (рис. 1.11). В конфігурації структури, наведеної на рис.1.11, а, сильна локалізація та посилення ближнього поля в безпосередній близькості від частинок викликає створення додаткових електронно-діркових пар в межах напівпровідника. При конфігурації структури, наведеної на рис.1.11, б, підвищення ККД відбувається після розсіювання світла та його захоплення напівпровідниковою тонкою плівкою завдяки багатократному та висококутному розсіюванню, що спричиняє збільшення ефективної довжини оптичного шляху всередині елементу. В конфігурації структури, наведеної на рис.1.11, в, металеві ґратки на тильній поверхні, що складаються з періодичного набору наноструктур, можуть з'єднувати світло з поверхневими плазмонними поляритонами, які поширюються в площині напівпровідникового шару [11].

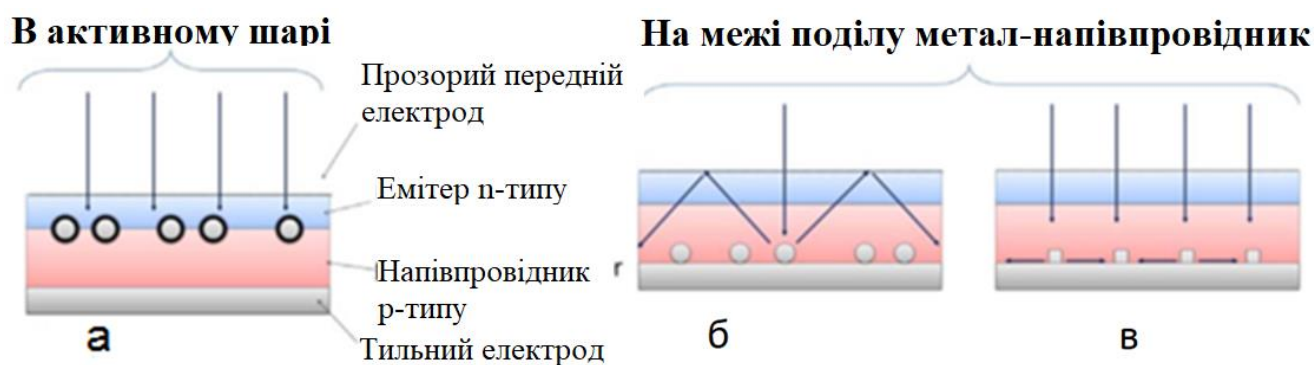


Рисунок 1.11 – Різні способи осадження наночастинок в структуру приладу: а) в області р-п-переходу, б) в області тильного контакту, в) в області тильного контакту з використанням металевої ґратки [11]

Практично використання структури, зображеної на рис. 1.11, б призводить до 67% покращення струму короткого замикання при використанні наночастинок срібла розміром 200x50нм, за умови застосування тильного відбиваючого

дзеркала. Для структури, зображеної на рис. 1.11, в, моделювання показало, що при введенні наночастинок в *p-i-n* аморфну кремнієву структуру хвильові збудження поверхневого плазмонного резонансу в гармоніках Фур'є та композитних ґратках можуть збільшити поглинання та ефективність приладу. Було встановлено, що теоретично можливо досягти 153% збільшення поглинання по всій ширині спектра для ультратонких 220 нм кремнієвих сонячних елементів [11].

Кристалічний кремній *p*-типу (100) використовується також як підкладка для осадження наночастинок всередину приладу. Структура приладу наступна: фронтальний контакт / емітер (n^+) / наночастинки паладію / база (*p*-Si) / тильний контакт (рис. 1.12, а). Перед осадженням наночастинок пластину очищали для видалення первинного оксидного шару. Формування паладієвих наночастинок на базі здійснювалось в водному розчині, що містить 0,05 моль/л $(\text{PdNO}_3)_2$ та 2 моль/л NH_4OH , протягом 10 с та супроводжувалось термічною обробкою при температурі 500°C протягом 45 хв в атмосфері N_2 . Після цього для формування n^+ шару та створення *p-n* переходу проводилась дифузія фосфору протягом 30 хв за температури 950°C шляхом однорідного поширення POCl_3 .

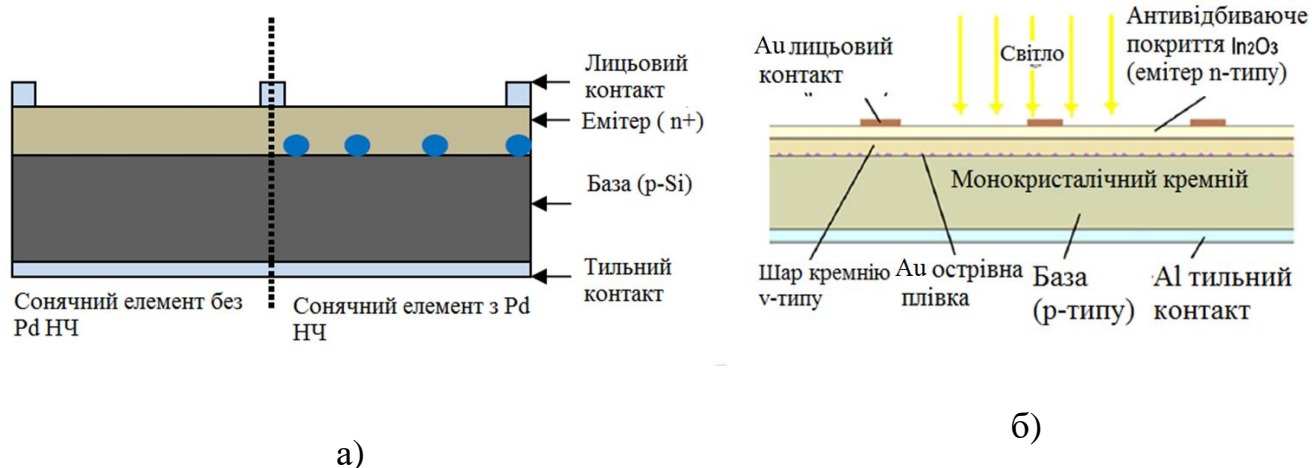


Рисунок 1.12 – Схематичне зображення структур з наночастинками паладію (а) та золота (б), осадженими всередину приладу [21, 22]

Розмір сформованих наночастинок паладію складав приблизно 10 нм, а результатом їх введення в структуру приладу було зниження коефіцієнту відбиття

у всьому діапазоні довжин хвиль. Піки зниження спостерігаються близько 400 та 950 нм. Паладієві наночастинки забезпечили високий приріст $I_{\text{кз}}$ – 37%, інші характеристики зазнали меншого впливу: $U_{\text{рк}}$ зросла на 17%, FF зріс на 9%. Незважаючи на значне зростання струму, загальний приріст ККД склав лише 3,23% [21].

Ще один тип монокристалічної структури, всередину якої здійснюється введення наночастинок, виглядає наступним чином: алюмінієвий верхній електрод / плівка In_2O_3 (антивідбивальний прозорий провідник, емітер n-типу) / шар кремнію (500 нм) / золоті плівки острівного типу (2 нм) / база (p-типу) / алюмінієвий тильний електрод (рис. 1.12, б). Тонка плівка золота наносилась з використанням вакуумної установки з тріодним розпиленням, що використовує плазмовий розряд плоскої форми та працює з використанням аргону під тиском 1 мТорр. Антивідбиваюче покриття наносилось методом магнетронного розпилення. Отримана структура показує приблизно десятикратне збільшення струму короткого замикання та покращення коефіцієнту відбиття [22].

Досить часто наночастинки вводять до складу ФЕП на скляних підкладках. Один з варіантів такої структури зображено на рис. 1.13. Структура такого приладу: шар аморфного кремнію (a-Si) / наночастинки благородних металів (золото чи алюміній) / скляна підкладка [13, 23]. Для осадження використовувалась скляна підкладка площею 1 см^2 та товщиною 1 – 3 мм, осадження наночастинок алюмінію відбувалось з використанням аргону високої чистоти під час розпилення мішені алюмінію. Після цього скляна підкладка з алюмінієвими наночастинами була безпосередньо переміщена у вакуумі в окрему камеру для напилення аморфного кремнію товщиною 25 нм [23]. В іншій роботі осадження наночастинок золота відбувалось схожим чином: осадження відбувалось за допомогою магнетронного розпилення протягом 2 хв. Аргон використовувався як газ розсіювач, так і як газ-носії всередині камери. Осаджені наночастинки були вкриті конформно вирощеною тонкою плівкою аморфного кремнію шляхом магнетронного розпилення полікремнієвої мішені [13].

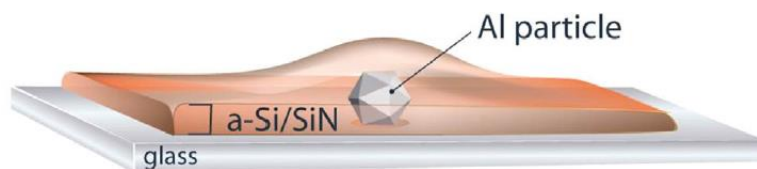


Рисунок 1.13 – Введення наночастинок в структуру ФЕП зі скляною підкладкою [23]

В результаті осадження наночастинок алюмінію довжина хвилі плазмонного резонансу a-Si зсувається до видимого діапазону (синє зміщення), не зважаючи на те, що ефекти квантової локалізації призводять до оптичного поглинання в ультрафіолеті для a-Si матриці. Цей ефект зник після окислення алюмінієвих наночастинок перед нанесенням тонкої плівки a-Si. Також встановлено, що вклад в оптичне поглинання наночастинок алюмінію в a-Si становить 17% відносно загальної абсорбції у використовуваному діапазоні довжин хвиль [23].

Для наночастинок золота контроль червоного зміщення плазмонного резонансу відбувався шляхом введення випадкового масиву наночастинок золота в тонкі плівки аморфного кремнію різної товщини. Встановлено, що плазмонний резонанс якісно видно при збільшенні товщини плівки до 6 та 12 нм. Плазмонний пік зсувається з видимої області при 535 нм для наночастинок без a-Si до 555 нм за товщини шару a-Si в 6 нм та до інфрачервоного випромінювання при 616 нм для наночастинок вкритих 12 нм шаром аморфного кремнію. За товщин плівки в 17 та 23 нм плазмонний резонанс зникає (рис. 1.14). Цілком імовірно, що плазмонний резонанс набагато більше зміщується до червоної межі, та знаходиться поза межами діапазону спостережень, через формування силіциду, який має більший показник заломлення. Формування силіциду стимулюється наявністю плазми, яка нагріває зразок. Для більш товстих зразків нагрівання триває довше, внаслідок чого утворюється більше силіциду [13].

Для осадження всередину приладу також використовувались структури скло/TiO₂/наночастинок золота/TiO₂ та скло/наночастинок золота/TiO₂ для порівняння впливу використовувався зразок без наночастинок золота. Осадження наночастинок відбувалось методом хімічного піролізу за температури 400°C на

скло або на попередньо осаджений шар TiO_2 . Плівки TiO_2 вирощувались в реакторі пошарового осадження за температури 300°C .

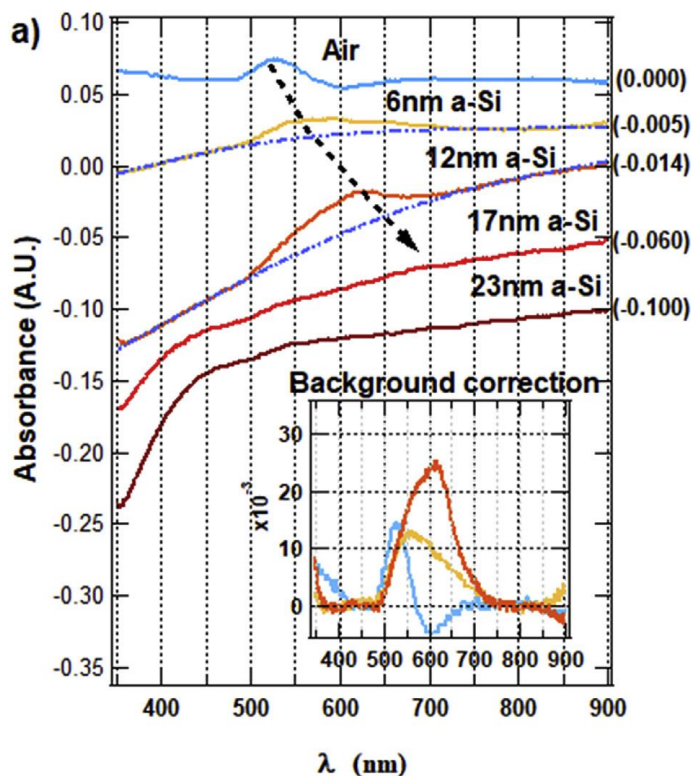


Рисунок 1.14 – Оптичний спектр поглинання наночастинок золота, вбудованих у плівки a-Si, що мають різну товщину [13]

Для верхнього шару TiO_2 його товщина складала 80 нм, а для нижнього 130 нм. Товщина наночастинок золота лежала в межах від 10 до 40 нм. Після осадження наночастинок були досліджені спектри оптичного пропускання, відбиття та поглинання (рис. 1.15). Спектри пропускання та відбивання плівок TiO_2 , що вирощені на чистій скляній підкладці, є типовими для прозорих діелектричних покриттів, що демонструють модуляцію інтенсивності, пов'язану з інтерференцією світла в плівці. Спектри поглинання, розраховані за спектрами пропускання та відбиття, показують, що поглинання структур, що не містять наночастинок, є незначними на довжинах хвиль більше 400 – 450 нм (рис. 1.15). Спектри пропускання, відбиття і особливо поглинання помітно змінилися, коли наночастинок золота були включені до структури. Наявність смуг поглинання у всіх структурах, що містять наночастинок золота можна інтерпретувати як

результат поверхневого плазмонного резонансу. Було встановлено, що пік зміщувався до більш високих довжин хвиль, тобто до 610 – 620 нм, а поглинання посилювалось, коли наночастинки золота були вбудовані у структуру, а не нанесені зверху на неї [24].

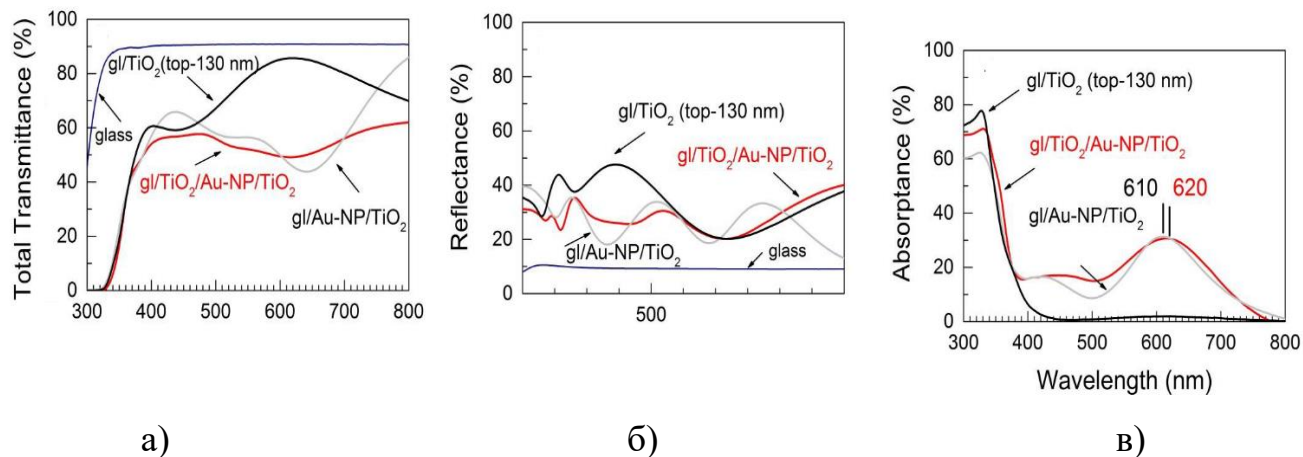


Рисунок 1.15 – Спектри пропускання (а), відбивання (б) та поглинання (в) структур з наночастинками всередині приладу [24]

Останнім дослідженим варіантом осадження наночастинок було їх введення всередину *p-i-n* структури: скло / TCO / *a-Si:H(p)* / *a-Si:H(i)* / наночастинки / *a-Si:H(i)* / *a-Si:H(n)* / Al (рис. 1.16).

Осадження *p*- та *n*- шарів відбувалось шляхом хімічного осадження з газової фази, посиленого плазмою. *i*-шар та наночастинки срібла наносились шляхом магнетронного розпилення мішені кремнію та срібла 10 та 5 см в діаметрі відповідно [10].

Сонячні елементи були виготовлені з різною товщиною *i*-шару, а саме: 200, 250, 300, 350 та 400 нм, характеристики приладу досліджувались в умовах AM1.5. Отримані дані зображено на рис. 1.17. Підвищення товщини *i*-шару призводить до збільшення значення струму короткого замикання до певного значення, після чого спостерігається його зниження. Причиною початкового зростання $I_{\text{кз}}$ є збільшення об'єму матеріалу для створення електронно-діркових пар, а подальше зменшення $I_{\text{кз}}$ при збільшенні товщини *i*-шару обумовлено збільшенням об'ємної рекомбінації.

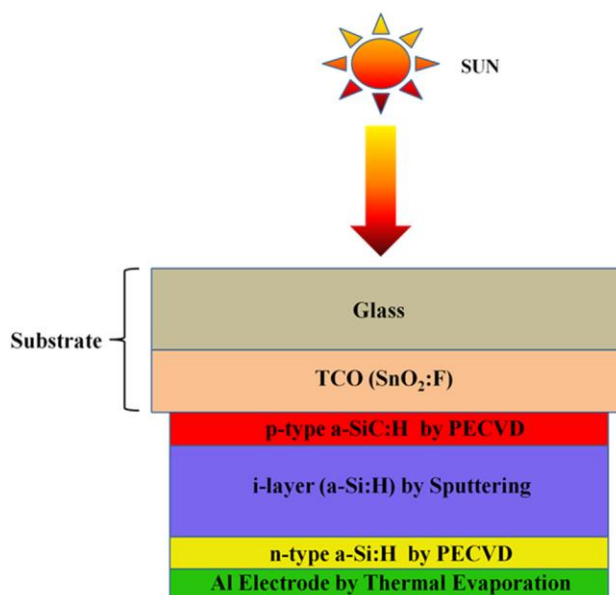


Рисунок 1.16 – Структура p - i - n приладу з наночастинками, осадженими в середину із зазначенням технологічних методів [10]

Оптимальна товщина i -шару для отримання максимального значення ККД для таких структур (4,97%) становить 300 нм. ВАХ для зразку з найбільшим ККД та крива зовнішньої квантової ефективності зображена на рис. 1.18. Падіння зовнішньої квантової ефективності на довжинах хвиль більше 500 нм свідчить про те, що i -шар не здатний поглинати всі довжини хвиль вище 500 нм. Довжини хвиль за межами 500 нм можуть бути зафіксовані всередині i -шару шляхом включення в нього наночастинок золота. Отриманий пристрій з найкращим значенням ККД далі в роботі характеризуватиметься як еталонний та позначатиметься як Ref_Dev [10].

Для осадження наночастинок золота використовувалась структура, що мала наступні товщини шарів: скло / TCO / a-Si:H(p) (30 нм) / a-Si:H(i) (50 нм) / наночастинки / a-Si:H(i) (250 нм) / a-Si:H(n) (30 нм) / Al (300 нм). Осадження наночастинок золота відбувалось на i -шар, товщиною 50 нм, та супроводжувалось відпалом за температури 250°C. Осадження наночастинок відбувалось в п'яти конфігураціях: повне покриття всього шару поглинача (Ag_Blanket), формування матриць 8x8, 11x11, 15x15, 20x20, де кожна точка матриці – круглий отвір діаметром 300 мкм (Ag_D1, Ag_D2, Ag_D3, Ag_D4 відповідно).

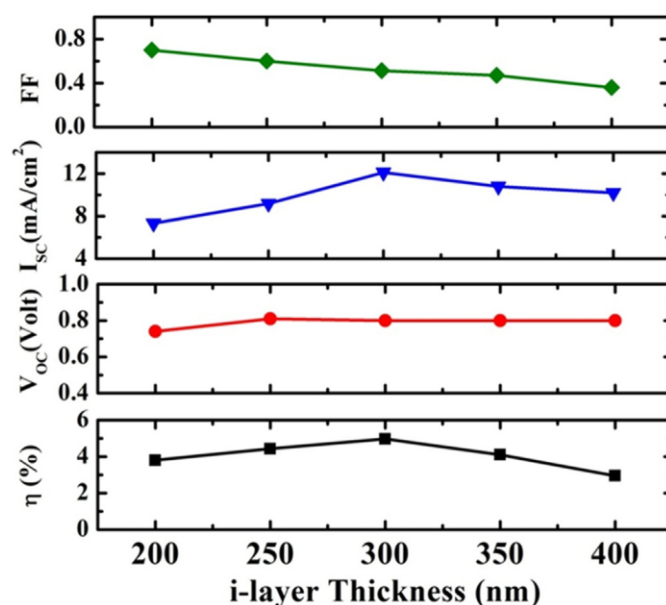


Рисунок 1.17 – Вплив товщини i -шару на характеристики сонячного елементу [10]

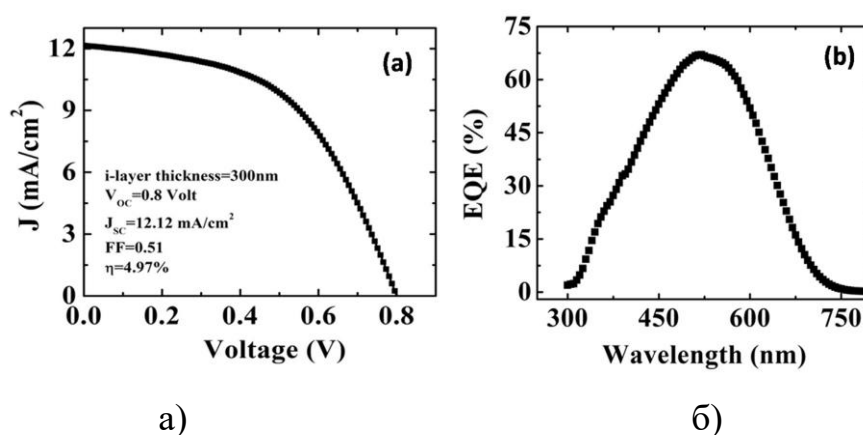


Рисунок 1.18 – Вольт-амперна характеристика (а) та зовнішня квантова ефективність (б) приладу з максимальним показником ККД [10]

Спектри пропускання та ВАХ зразків з наночастинками зображено на рис. 1.19. Як видно зі спектру, на довжинах хвиль 500 нм та вище існує широке поглинання. Це поглинання може бути комбінацією ближньо-польового плазмонного поглинання та далеко-польового розсіювання. Плазмонне поглинання чітко спостерігається як маленький вигин для конфігурацій "Ag_Blanket" та "Ag_D4" на 600 нм. Обмежене оптичне пропускання на більш довгих хвилях пов'язане з розсіюванням [10].

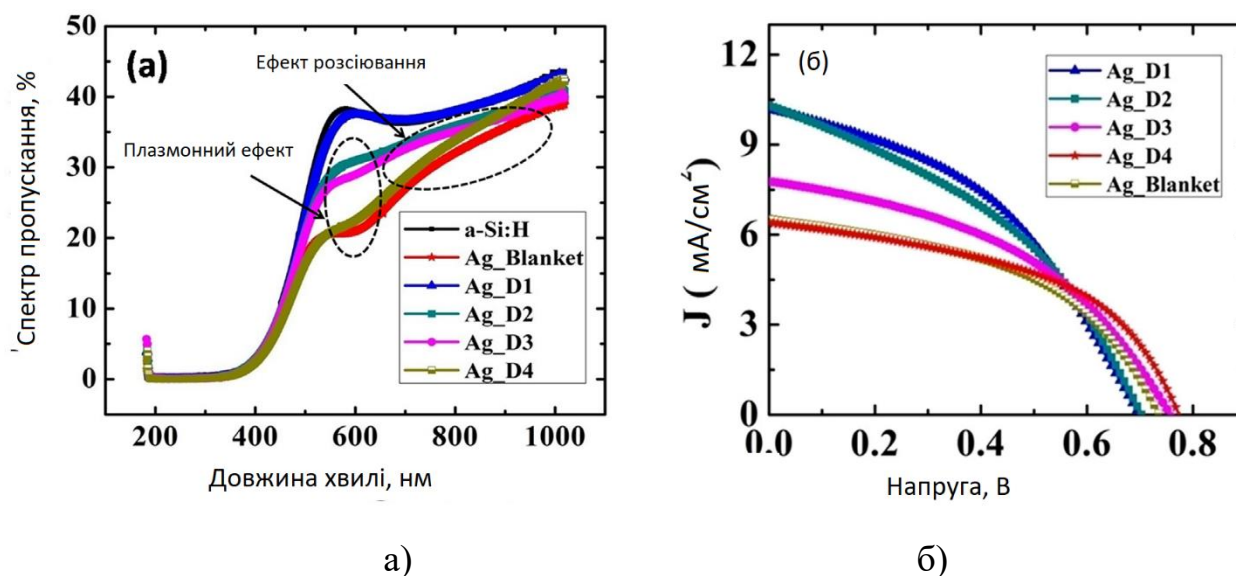


Рисунок 1.19 – Спектри пропускання (а) та вольт-амперна характеристика (б) зразків з наночастинками золота та еталонного зразка [10]

Оскільки в дослідженні [10] проводилось порівняння зразків з наночастинками срібла, які піддавались термічному відпалу, та еталонного зразку для якого термічний відпал не проводився, то було вирішено створити зразок без наночастинок, що також пройшов термовплив (Ann_Dev). Порівнюючи новий зразок з еталонним було встановлено, що зразок, що піддався термовпливу, має погіршені характеристики $I_{kз}$ та ККД. Відносне зниження склало 15 та 33% відповідно. FF знизився на 17% (рис. 1.20, 1.21). Зовнішня квантова ефективність також знизилась (рис. 1.20).

На рис. 1.22 показано спектральний відгук пристрою. З графіку чітко видно збільшення поглинання світла у зоні слабого поглинання 600 – 675 нм. На довжині хвилі приблизно 625 нм спостерігається значення зовнішньої квантової ефективності на 10.2% вище в порівнянні з Ann_Dev. Також максимум зовнішньої квантової ефективності для зразків з наночастинками золота зміщується до 600 нм [10].

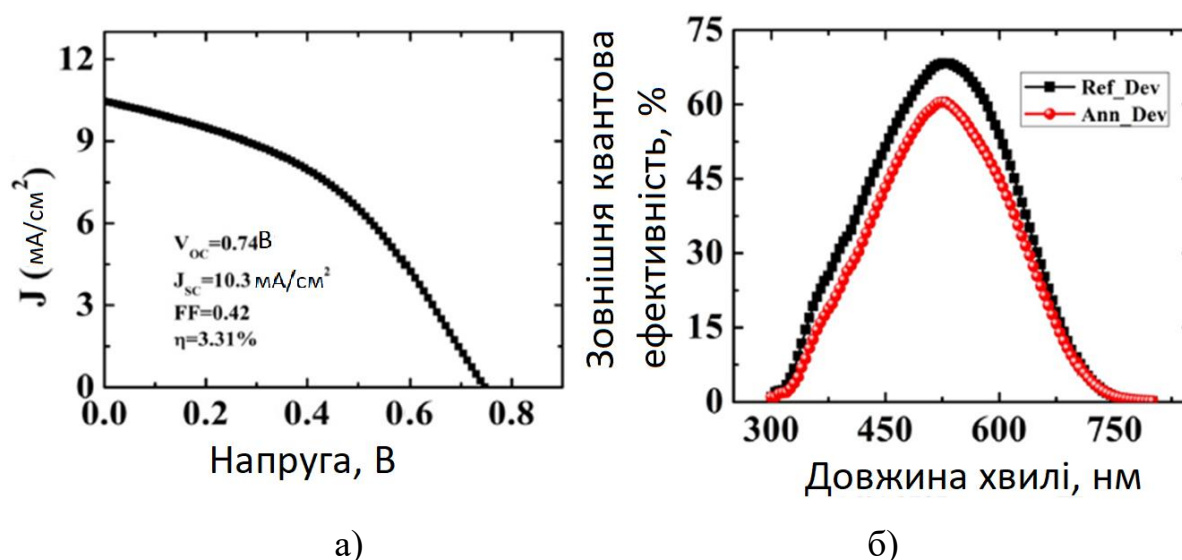


Рисунок 1.20 – Вольт-амперна характеристика (а) та зовнішня квантова ефективність (б) приладу без наночастинок, що зазнав відпалу [10]

У підсумку слід зазначити, що як метод осадження на поверхню приладу, так і осадження в структуру приладу мають свої переваги та недоліки. Однозначного результату впливу на кожний параметр сонячного елементу встановлено не було, оскільки в кожному випадку використовувались різні структури приладів, що також значно впливає на результати вимірювань.

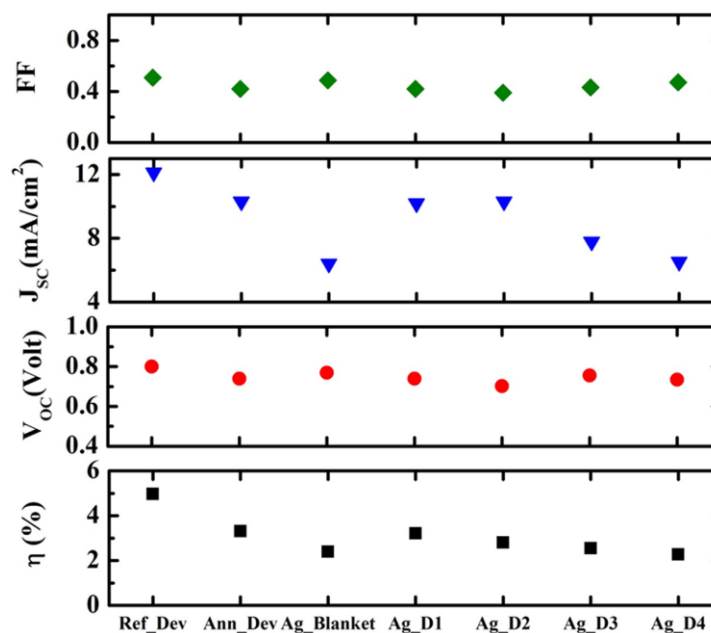


Рисунок 1.21 – Порівняння FF, густини струму, напруги розімкнутого кола та ККД для різних приладів [10]

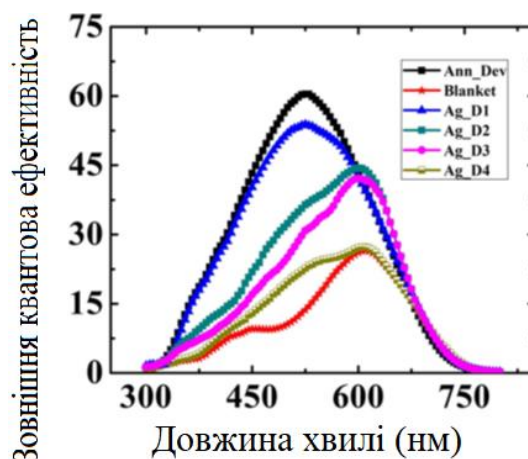


Рисунок 1.22 – Порівняння зовнішньої квантової ефективності для різних приладів [10]

Зокрема було встановлено, що оптимальний розмір наночастинок лежить в межах від 20 до 100 нм. При осадженні наночастинок на поверхню приладу вдалось досягти в середньому відносного приросту струму короткого замикання $\sim 15\%$ (максимальне значення $41,6\%$), напруга розімкнутого кола майже не зазнавала впливу, відносний приріст FF складав до 5% (максимальне значення 20%), а відносний приріст ККД – до 17% .

При осадженні наночастинок в структуру приладу фотоелектричні параметри вимірюються рідко, а результати, що вдалось отримати не дають однозначної відповіді. В одній з робіт отримані результати вказують на однозначне покращення характеристик приладу (зростання $I_{\text{кз}}$ на 37% , $U_{\text{рк}}$ на 17% , загальний відносний приріст ККД $3,23\%$), в той час як в іншій, не зважаючи на приріст $I_{\text{кз}}$ для частини зразків (з меншою площею покриття наночастинами золота) спостерігається погіршення загальної ефективності приладу. У всіх роботах повідомляється про зсув піку плазмонного резонансу до ~ 600 нм, та збільшення поглинання у випадках, коли наночастинок були вбудовані в структуру.

1.2. Вивчення впливу металевих наночастинок на відгук сенсорів органічних та неорганічних речовин

Однією з головних цілей нанотехнологій є використання розмірних ефектів наноматеріалів для підвищення їх продуктивності та реалізації нових функцій, які неможливо досягти з використанням об'ємних матеріалів [25].

Біосенсори на основі наночастинок благородних металів щорічно набирають значної популярності [12] через їх унікальні електрокаталітичні властивості, гарну стабільність та обмежену ймовірність агрегації [26], що підтверджується зростанням кількості публікацій в цій області (рис. 1.23). В сенсорах використовуються наночастинок різної природи. Найпопулярнішими є паладій [26 – 29], золото [25, 30] та платина [30]. Можливим застосуванням таких біосенсорів з наночастинками є виявлення аніліну [25], перекису водню [30], аміаку [29] тощо. Розглянемо структуру цих сенсорів та принцип їх роботи більш детально.

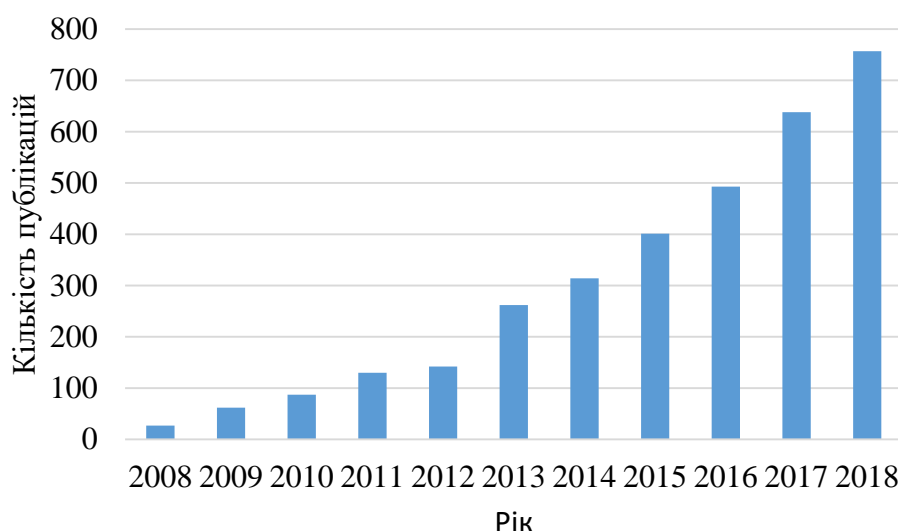


Рисунок 1.23 – Кількість опублікованих дослідницьких робіт в системі ScienceDirect за ключовими словами “plasmonic” та “sensor”

Детектування перекису водню (H_2O_2) є дуже важливим через широкі можливості його застосування: при обробці стічних вод, в целюлозно-паперовій

промисловості, харчових продуктах, фармацевтиці та ракетному паливі. Щодо потенційних ризиків використання є можливість виникнення захворювань або вибуху через окислювальні та корозійні властивості H_2O_2 . Також зазначається, що перекис водню виконує важливу роль як цінний маркер прогресу біологічних процесів, наприклад, в ферментативних реакціях чи імунній системі [30].

В зазначеному дослідженні [30] електрохімічний сенсор для прямого детектування перекису водню створюється методом простої самозбірки парамециподібної наноструктури платина-золото на нанодротах кремнієвого оксиду. Використання структури платина-золото є більш перспективним, оскільки вважається, що біметалічні структури демонструють кращі характеристики, в порівнянні з аналогічними монометалічними структурами.

Для підтвердження цього факту було створено три структури для їх подальшого дослідження. Монометалічні структури були утворені шляхом самозбірки наночастинок золота та платини на гетитових нанодротах, вкритих аміно-обмеженим оксидом кремнію (підкладка SiO_2 , після цього шар 97% APTMS (3-амінопропил-триметоксилану), зверху – наночастинки золота або платини) – $\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$ та $\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Pt}$. Парамециподібні біметалічні структури $\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{AuPt}$ синтезувались шляхом посівного росту платини на структурі $\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$ з аскорбіновою кислотою в якості відновлювача.

Наявність на зразках наночастинок підтверджувалась скануючою ширококутною кільцевою темнопольовою електронною мікроскопією в поєднанні з візуалізацією елементів, отриманих за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Зображення показані на рис. 1.24.

Окремий розмір наночастинок платини складає приблизно 2 – 3 нм в ширину та 3 – 7 нм в довжину, наночастинок золота – приблизно 4 нм в діаметрі, у вигляді наносфер. Після осадження платини на золото розмір наночастинок залишається незмінним. На додачу, з рис. 1.24 (d, h, h`) видно, що нерівний шар платини вкриває наночастинки золота, тим самим утворюючи структуру, в якій наночастинки золота виступають в якості ядра, а наночастинки платини в якості покриття.

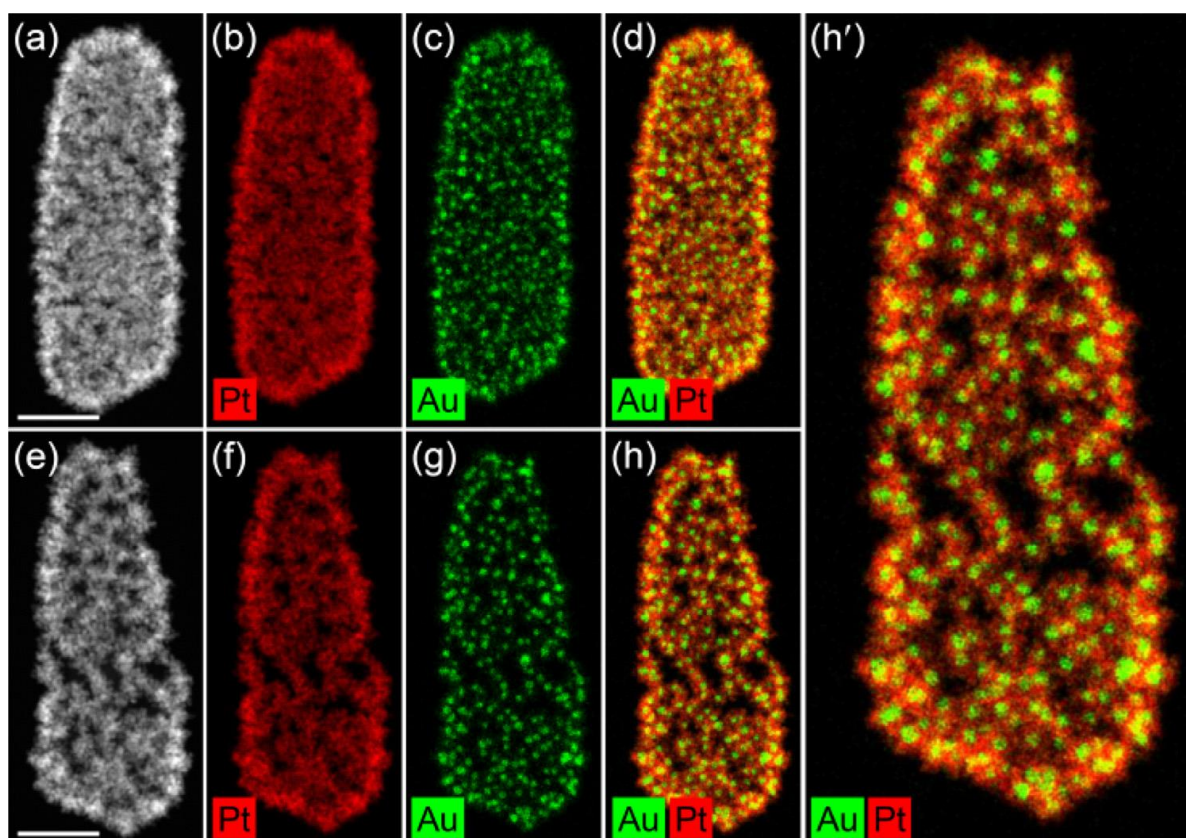


Рисунок 1.24 – Знімки наявності наночастинок на поверхні структури $\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{AuPt}$ зі щільним (a-d) та довільним розподілом (e-h) наночастинок по поверхні. h` – збільшений знімок (h) [30]

На рис. 1.25 показано залежність струму відгуку від часу для електрода типу $\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{AuPt}$ з поступовим додаванням H_2O_2 . Отримані результати показують швидкий відгук та можливість сенсора досягти 95% значення стаціонарного струму за 5 с. Лінійний діапазон сенсора даного типу є ширшим, в порівнянні з наноструктурними електрохімічними сенсорами H_2O_2 на основі платини, золота чи срібла.

Повідомляється також про дослідження стабільності сенсора, після проведення вимірювань для п'яти однакових сенсорів було визначене відносне стандартне відхилення, що склало 8.09%. Щодо зміни в роботі сенсора з плином часу, то через тиждень після його зберігання за кімнатної температури сенсор продемонстрував 93.3% відгук відносно початкових вимірювань. Порівнюючи три досліджувані структури, було встановлено, що кожна з них демонструє задовільні

характеристики, проте найкращою є біметалічна структура, наступною йде структура з наночастинками платини [30].

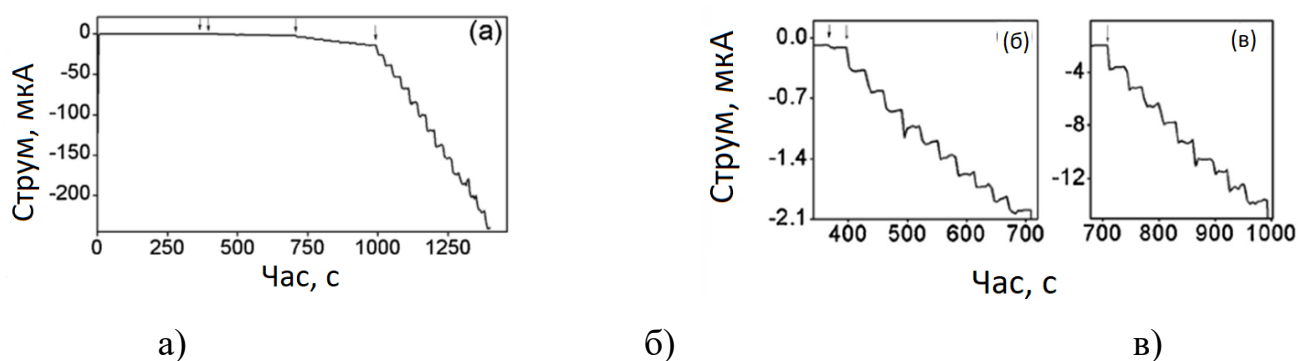


Рисунок 1.25 – Амперометричний відгук $\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{AuPt}$ електрода з поступовим додаванням 0.002 М, 0.02 М, 0.6 М та 10 М H_2O_2 в деаерований водний розчин (а); збільшене зображення фрагменту амперометричного відгуку після додавання 0.002 М та 0.02 М H_2O_2 (б); збільшене зображення фрагменту амперометричного відгуку після додавання 0.6 М H_2O_2 (в) [30]

Окрім детектування перекису водню важливим також є можливість контролю дофаміну, якому присвячена велика кількість досліджень через його важливу роль у функціонуванні центральної нервової системи людини, гормональної та серцево-судинної систем. Ряд серйозних захворювань (хвороба Паркінсона, шизофренія та синдром дефіциту уваги і гіперактивності) пов'язані з дисфункцією системи дофаміну. Дофамін також відіграє важливу роль у ряді фізіологічних процесів, таких як поведінка, настрої та рух, отже його виявлення стає все більш важливим у клінічній практиці. Останнім часом багато зусиль було присвячено електрохімічному виявленню дофаміну за допомогою електрохімічної реакції його каталітичного окислення [26].

Для створення цього сенсора застосовувались паладієві наночастинки, що були зібрані на поверхні ІТО для селективного визначення дофаміну в присутності аскорбінової та сечової кислот. Формування структури відбувалось в наступні три кроки: формування моношару TMSPEI в 95% етанолі, приєднання іонів 10^{-3} М K_2PdCl_4 , відновлення в 0,01% NaBH_4 . Процес проілюстровано на рис. 1.26. Наявність наночастинок підтверджувалась АСМ знімками, з яких можна

отримати інформацію про щільний розподіл наночастинок на поверхні та їх сферичну форму. Середня висота наночастинок паладію, що була визначена за допомогою Гаусівського розподілу, складає 7.8 ± 3 нм.

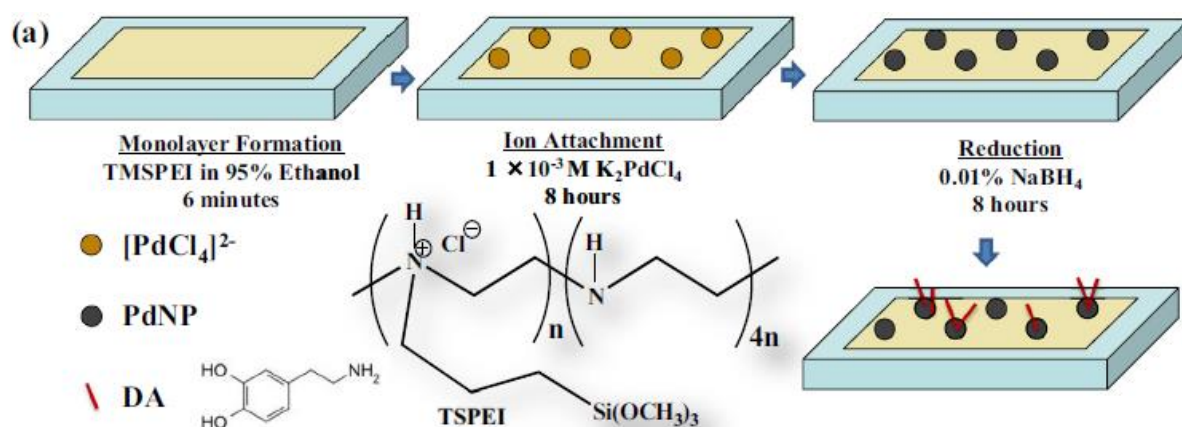


Рисунок 1.26 – Процес нанесення паладієвих наночастинок на поверхню кремнієвої пластини або ІТО [26]

Диференційна імпульсна вольт-амперометрія є ефективним та високочутливим електрохімічним методом детектування дофаміну в розчині. Рис. 1.27 зображує накладений відгук диференційної імпульсної вольт-амперометрії на наявність дофаміну за різної концентрації в фосфатно-буферному фізіологічному розчині. Як видно з графіку, пік анодного струму спостерігається за напруги 0,112 В, що є характерним для окиснення дофаміну. Також, зі збільшенням концентрації спостерігається незначний зсув піку – приблизно на 10 мВ, та його зростання. Отримані результати показують, що агреговані наночастинки паладію можуть успішно каталізувати окислення дофаміну в розчині. Між піком струму окислення та концентрацією дофаміну спостерігається лінійна залежність (рис. 1.27, б) – зі збільшенням концентрації пік зростає [26].

Так як аскорбінова та сечова кислоти тісно співіснують з дофаміном у фізіологічних рідинах, то наступним кроком дослідження була перевірка здатності сенсора реагувати на дофамін в середовищах відповідних кислот. Перевірка проводилась шляхом додавання дофаміну у відповідний 100 мкМ розчин. Результатом дослідження було виявлення піку дофаміну, а також

виявлення піку відповідної кислоти (рис. 1.28). Також, як і для попереднього випадку, зберігається лінійна залежність піку струму від концентрації дофаміну.

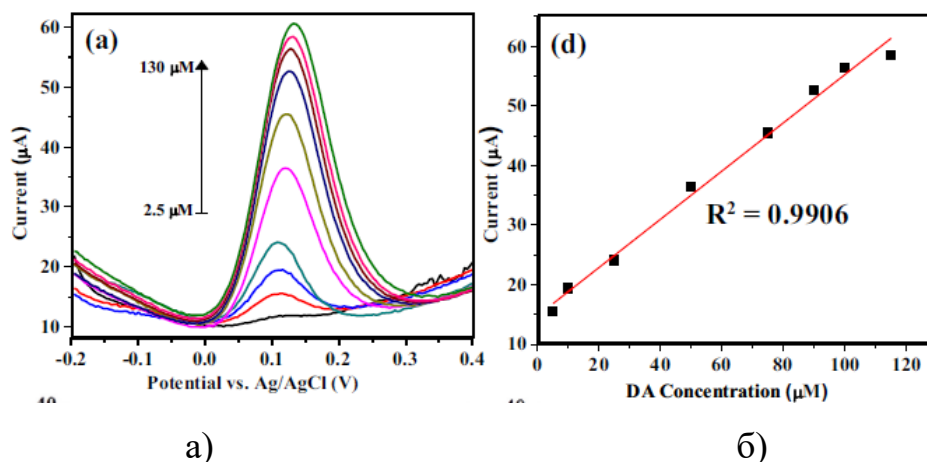


Рисунок 1.27 – Анодна диференційна імпульсна вольт-амперометрія паладієвих наночастинок на поверхні ІТО в фосфатно-буферному фізіологічному розчині за різних концентрацій дофаміну (а) та залежність піку анодного струму від концентрації дофаміну (б) [26]

Роботу сенсора на основі паладієвих наночастинок було також досліджено на стабільність. Відносне стандартне відхилення піку струму склало 2,35% та 2,54% відповідно для сечової та аскорбінової кислот. Перевірка роботи електродів, після 10 тестувань, показала відносне стандартне відхилення в 3,55% та 3,76% відповідно, що вказує на хорошу стабільність та належну для біоаналітичних застосувань відтворюваність. Сенсор демонструє також гарну чутливість та селективність з межею виявлення в 25 нМ [26].

Окрім виявлення дофаміну паладієві наночастинок здатні покращити роботу сенсорів детектування газоподібного водню (H_2) [27, 28]. На сьогодні проводяться дослідження з можливості застосування водню в якості відновлюваного джерела енергії. Оскільки газоподібний водень не має запаху та кольору і в той же час є вибухонебезпечним, то важливим є можливість його своєчасного детектування у випадку його витoku [28].

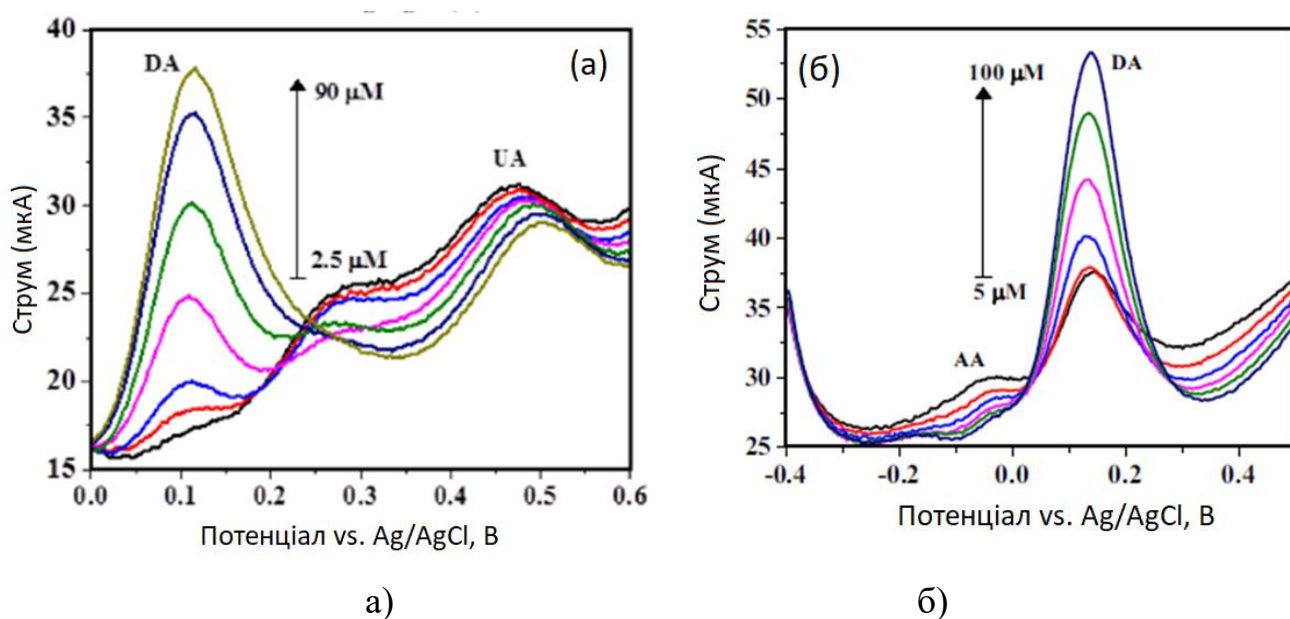


Рисунок 1.28 – Анодна диференційна імпульсна вольт-амперометрія паладієвих наночастинок на поверхні ІТО в сечовій (а) та аскорбіновій (б) кислотах [26]

Створення сенсору відбувається на основі діоду Шотткі, що дає змогу забезпечити такі переваги як швидкий час відгуку, широкий температурний діапазон, висока чутливість та малий розмір. Паладієві частинки використовуються як каталітичний матеріал для утворення нової контактної структури Шотткі, що складається з наночастинок та тонкої плівки пристрою. Повідомляється, що використання наночастинок паладію може ефективно збільшити коефіцієнт площі поверхні до об'єму і створити ефект перетікання атомів водню на паладієві наночастинки [28]. Окрім цього досліджувався вплив покриття паладієвих наночастинок на модуляцію електричного опору графену, яка була викликана саме функціоналізацією наночастинок [27].

В першому випадку формування структури відбувалось наступним чином: спочатку епітаксіальна структура вирощувалась на сапфіровій підкладці методом металоорганічної епітаксії з газової фази, після цього виконувалась меза-ізоляція шляхом реактивного іонного травлення індуктивно-зв'язаною плазмою. Омічний контакт було утворено шляхом нанесення металів Ti/Al/Ti/Au товщиною 10нм/100нм/10нм/100нм з використанням термічного випаровування. Далі виконувався відпал пристрою за температури 900 °C в N₂ протягом 90 с.

Формування контакту Шотткі відбувалось у два етапи. В першому етапі 250 Å шар паладію наносився на поверхню GaN термічним випаровуванням. Другий крок – 0,22 г порошку PdCl_2 були розчинені в 500 мкл спирту з перемішуванням за допомогою магніту протягом 30 хв. Далі крапля розчину наносилась на контакт Шотткі та відпалювалась. Фінальний вигляд структури мав наступний вигляд: паладієві наночастинки/паладієва плівка/GaN/AlGaIn. Схематичний вигляд структури зображено на рис. 1.29 [28]. Розмір утворених наночастинок складає від 20 нм [27] до ~120 нм [28].

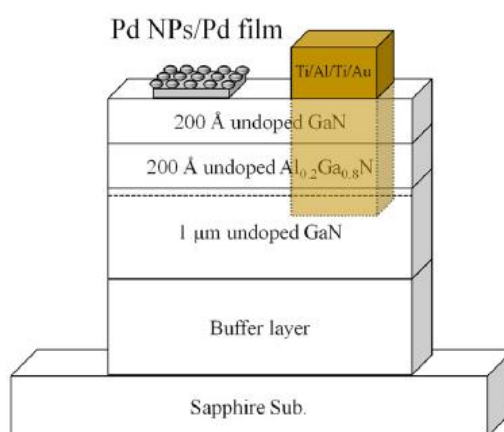


Рисунок 1.29 – Схема сенсору детектування водню [28]

Принцип роботи сенсору полягає в тому, що у середовищі, що містить водень, молекули водню легко адсорбуються на поверхню паладію. Потім молекули адсорбованого водню дисоціюють на атоми водню та розсіюються через паладієві частинки та досягають межі поділу Pd/GaN. Вбудоване електричне поле на поверхні GaN спричиняє поляризаційний вплив на адсорбовані атоми водню. Цей дипольний шар викликає зменшення висоти бар'єру Шотткі на межі поділу Pd/GaN, що в свою чергу призводить до збільшення струму провідності. Застосування паладієвих наночастинок призводить до збільшення коефіцієнту площі поверхні до об'єму і створює ефект перетікання атомів водню на паладієві наночастинки. Ці два чинники посилюють каталітичну реактивність наночастинок паладію і відповідний чутливий відгук, завдяки ним вдалося отримати сенсор з надзвичайно високою, в порівнянні з іншими, чутливістю – $4,2 \cdot 10^6$ та дуже

низькою межею виявлення – $\leq 0.8 \cdot 10^{-6}$ в 1% середовищі H_2 /повітря за температури в 25°C . Час відгуку – 128 с, відновлення – 49 с [28].

Іншою важливою розробкою є сенсор детектування аміаку [29]. Аміак є токсичною речовиною і його витік може спричинити тяжкі наслідки для здоров'я людини та оточуючого середовища. Для отримання сенсору з гарним відгуком було запропоновано використання поліаніліну, з нанесеними на його поверхню наночастинками паладію.

Поліанілінові плівки складаються з нанодротів (рис. 1.30, а), що були електросинтезовані за допомогою методики циклічної вольт-амперометрії. Паладієві наночастинки наносились шляхом нанесення крапель розчину (різної концентрації), що містив наночастинки, на поліанілінові плівкові масиви (рис. 1.30, б). Після цього мікроелектроди підсушувались за кімнатної температури та у вакуумі. Утворені нанодроти мають діаметр, що лежить в межах від 50 до 100 нм, довжина – декілька мікрометрів. Нанодроти розподілені рівномірно по всій поверхні. Поверхня шорстка, проте після нанесення наночастинок паладію стає більш гладкою [29].

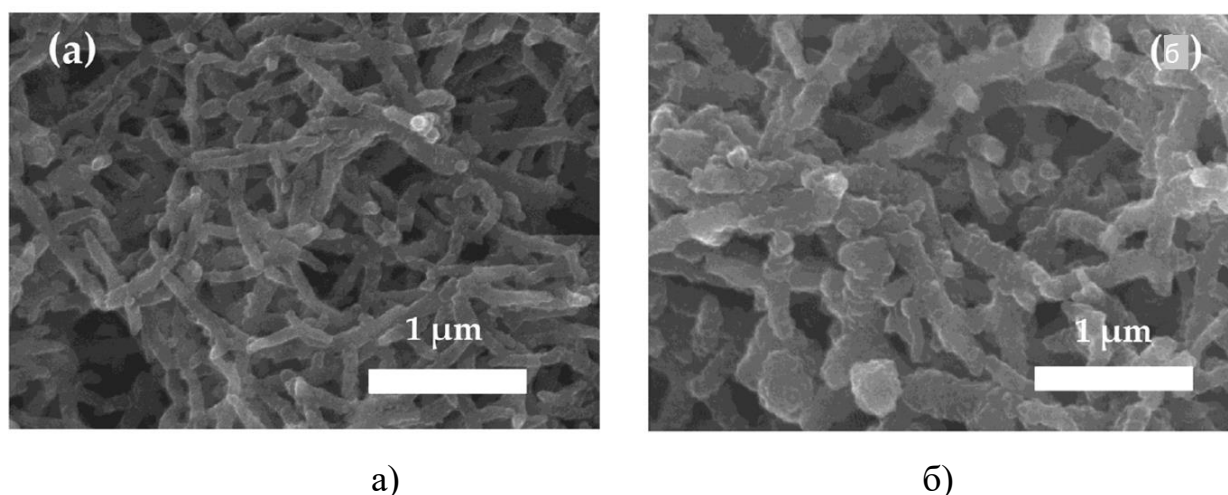


Рисунок 1.30 – Знімки в скануючому електронному мікроскопі структур поліанілових нанодротів (а) та поліанілових нанодротів з НЧ паладію (б) [29]

Абсорбція та десорбція молекул аміаку відбувається, коли атоми нітрогену є протонованими і виступають в ролі дірок. Паладієві наночастинки мають

характеристики, що дозволяють їм покращувати абсорбцію та десорбцію H_2 та NH_3 за кімнатної температури. Дослідження виявлення аміаку проводились за різних значень його концентрації від 10 до 500 ppm.

Було встановлено, відповідно до рис. 1.31, а, що оптимальний час відновлення роботи сенсору досягається при 0,5% покритті приладу паладієвими наночастинками. Крім цього було встановлено, що оптимальною концентрацією наночастинок є 2%, при якій сенсор демонструє найкращий відгук на концентрацію NH_3 . Також підтверджено, що сенсор здатний реагувати навіть на мінімальну концентрацію аміаку – 10 ppm, а верхня межа виявлення – 500 ppm [29].

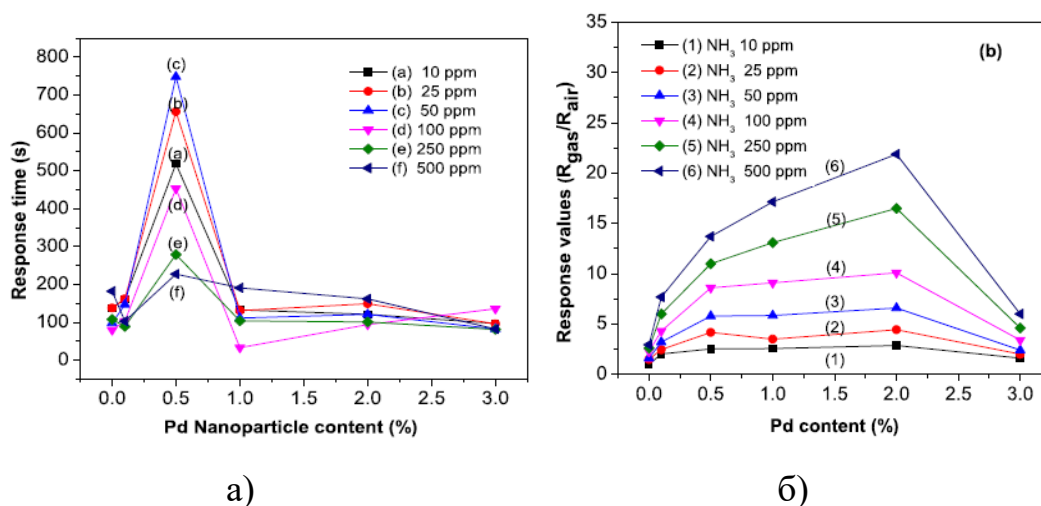


Рисунок 1.31 – Вплив наночастинок паладію на час відновлення (а) та відгук (б) сенсора аміаку [29]

Окрім паладієвих наночастинок нанопористе золото привертає до себе увагу дослідників, оскільки має характеристики, яких не мають звичайні об'ємні матеріали. Цей матеріал застосовувався дослідниками для створення сенсорів амперметричного детектування аніліну. Анілін дуже широко використовується в сучасних промислових матеріалах, таких як гума, гербіциди, фунгіциди та барвники. Через високу токсичність важливе значення має обробка аніліновмісних відходів. Одним з найбільш точних методів відстеження аніліну у воді є хроматографія, однак цей метод є дорогим, а аналітичні процедури –

складними. Виявлення аніліну амперметричним датчиком має наступні переваги: простота, чутливість, економічність та компактність [25].

Процес виготовлення сенсору представлено на рис. 1.32. Процес виробництва починається зі скляної підкладки, на яку наноситься шар Ti методом розпилення. Товщина шару приблизно 5 нм. Після цього зразки зазнавали відпалу за температури 300 °C протягом 30 хв. Швидкість нагрівання 10°C/хв. Після відпалу проводилась обробка зразків в тій же камері у вакуумі. Перед нанесенням наступного шару зразки охолоджувались до кімнатної температури. Шари Au та Au-Si наносились також методом розпилення, їх товщина складає 30 та 300 нм відповідно. Далі частина кремнію була витравлена з шару Au-Si розчином КОН. Умови травлення – температура 50 °C, час 150 хв.

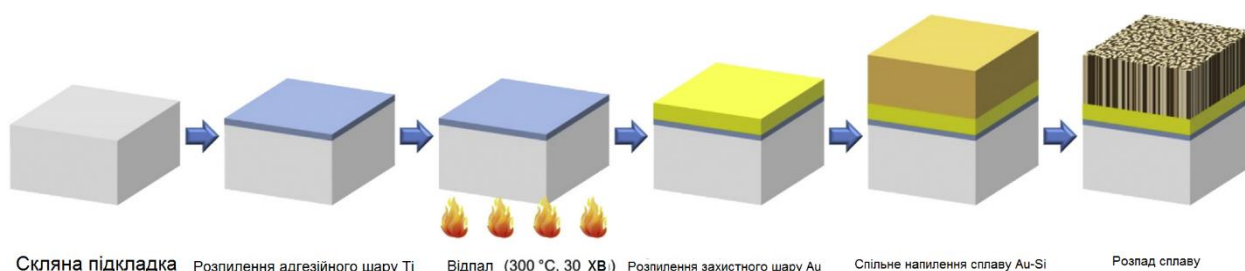


Рисунок 1.32 – Схематична діаграма процесу виготовлення сенсору детектування аніліну на скляних підкладках з використанням нанопористого золота [25]

Результат роботи сенсору показано на рис. 1.33 у вигляді залежності струму від часу. Амперметричний відгук вимірювався за напруги 0.8 В при покроковому додаванні 10 мкМ аніліну. Для отримання стабільного відгуку анілін додавався кожні 50 с. Після додавання аніліну спостерігається різке збільшення струму, що свідчить про окислення аніліну на електроді з нанопористим золотом. Поступове додавання аніліну в розчин призводить до драбиноподібного зростання струму. Крім цього, експерименти також проводились у водопровідній воді, оскільки це є більш типовими умовами тестування. Ця перевірка також підтвердила працездатність сенсора. Мінімальний об'єм аніліну, що можна детектувати за допомогою приладу – 0,5 мкМ [25].

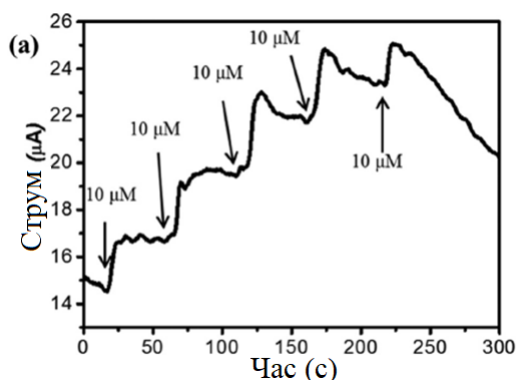


Рисунок 1.33 – Робота сенсора на основі нанопористого золота в розчині.
Амперометричний відгук струму за напруги в 0.8 В при покроковому додаванні
10 мкМ аніліну в розчин [25]

Основними перевагами зазначених сенсорів з нанопористим золотом є безпечний і простий спосіб їх виготовлення, великий коефіцієнт шорсткості та використання скляної підкладки, що робить процес виготовлення дешевим та легкодоступним [25].

В даному розділі були розглянуті сенсори детектування різних речовин, які є шкідливими для здоров'я людини та оточуючого середовища. Для покращення роботи сенсорів застосовувались наночастинки благородних металів, що призвело до значного покращення роботи приладів. Створені сенсори є дешевими та є перспективними для їх подальшого масового виробництва.

1.3. Аналіз використання металевих наночастинок для біомедичних приладів

Благородні метали були відомі як засоби для лікування ще з давніх часів – срібло використовувалось при лікуванні ран і виразок, за даними грецького лікаря Гіппократа, а єгиптяни стерилизували воду за допомогою міді. Нова ера «металевої» медицини почалась 50 років тому, коли було виявлено здатність цисплатину знижувати швидкість поділу клітин. Це призвело до перших досліджень в застосуванні його як засобу протипухлинної активності [31].

Нанорозмірні об'єкти – новий виток в медицині. Це підтверджується малою, в порівнянні з сонячними елементами та сенсорами, кількістю досліджень, проте кількість цих досліджень з кожним роком зростає (рис. 1.34). Якщо в 2008 році кількість опублікованих досліджень з ключовими словами “plasmonic” та “medicine” було лише 4, то в цьому році їх кількість зросла до 175 [12].

НЧ знайшли застосування завдяки своїй здатності проникати вглиб тканин та клітин. Можливості молекулярної діагностики та ідентифікації біомаркерів, унікальних для кожного пацієнта, розширюються з кожним днем та створюють передумови для вдосконалення засобів терапії, створення біосенсорів та адресної доставки лікарських препаратів. Для створення біомедичних приладів та сенсорів використовуються різноманітні типи металів: золото [31 – 34], мідь [31, 32], срібло, платина, паладій [31] тощо. Розглянемо більш детально можливості застосування наночастинок в біомедичних приладах.

Наночастинки золота можуть застосовуватися для створення високочутливого неферментативного сенсора глюкози [32]. Принцип його дії базується на прямому електрокаталітичному окисненні глюкози в присутності електрокаталізаторів. Тому властивості неферментативного сенсора глюкози значною мірою залежать від електрокаталітичної здатності модифікованих до окислення глюкози матеріалів. Найоптимальнішим вважається оксид міді завдяки його значній каталітичній активності, гарній стабільності і низькій вартості.

Проте чистий оксид міді є поганим провідником і не є достатньо чутливим, в той час як гетероструктура $\text{Au@Cu}_2\text{O}$ з ядром золота (14 нм) та оболонкою оксиду міді (30 – 50 нм) створює істотні зміни. Завдяки тривимірному контакту між ядром та оболонкою полегшуються процеси перенесення енергії плазмонів та передача заряду між металевим ядром та напівпровідниковою оболонкою. Тому гетероструктури $\text{Au@Cu}_2\text{O}$ є перспективними як фотокаталізатори та як датчики з більш швидким відгуком та часом відновлення.

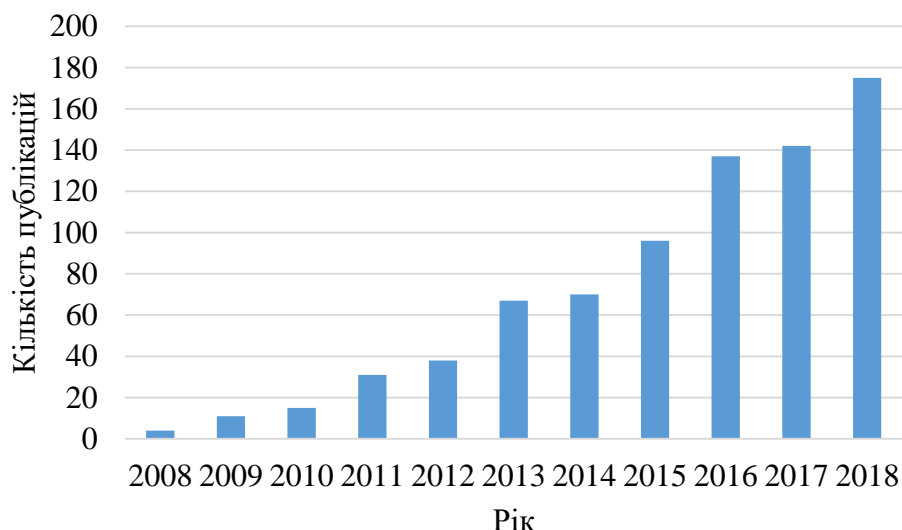


Рисунок 1.34 – Кількість опублікованих дослідницьких робіт в системі ScienceDirect за ключовими словами “plasmonic” та “medicine”

Нанокompозити $\text{Au@Cu}_2\text{O}$ були отримані шляхом простого хімічного осадження. Після цього на їх поверхні були утворені склоподібні вуглецеві відполіровані електроди. Загальний вигляд структури був наступним: гетероструктура $\text{Au@Cu}_2\text{O}$ / полімерна електролітична мембрана / склоподібний вуглецевий електрод. Утворення структури підтверджується знімками просвічуючого електронного мікроскопу (рис. 1.35). Рис. 1.35, а, б демонструє окремі наночастинки золота та Cu_2O , а рис. 1.35, в, г – утворений композит $\text{Au@Cu}_2\text{O}$ та його збільшене зображення, відповідно. Розмір нанокompозиту 50 – 70 нм.

Електрокаталітичні властивості модифікованих електродів на окислення глюкозою оцінювалась у 50 мМ розчині NaOH за допомогою циклічної вольтамперометрії, при швидкості сканування 100 мВ/с. На рис. 1.36 показані ВАХ чистого склоподібного вуглецевого електроду (CBE) та структур золото / полімерна електролітична мембрана / CBE, оксид міді / полімерна електролітична мембрана / CBE та гетероструктура $\text{Au@Cu}_2\text{O}$ / полімерна електролітична мембрана / CBE.

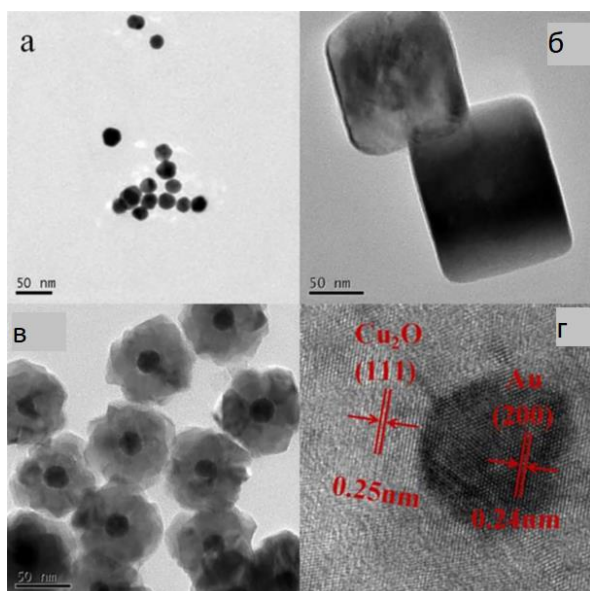


Рисунок 1.35 – Зображення в просвічуючому електронному мікроскопі наночастинок золота (а), чистого Cu₂O (б), композиту Au@Cu₂O (в), композиту Au@Cu₂O за високої роздільної здатності (г) [32]

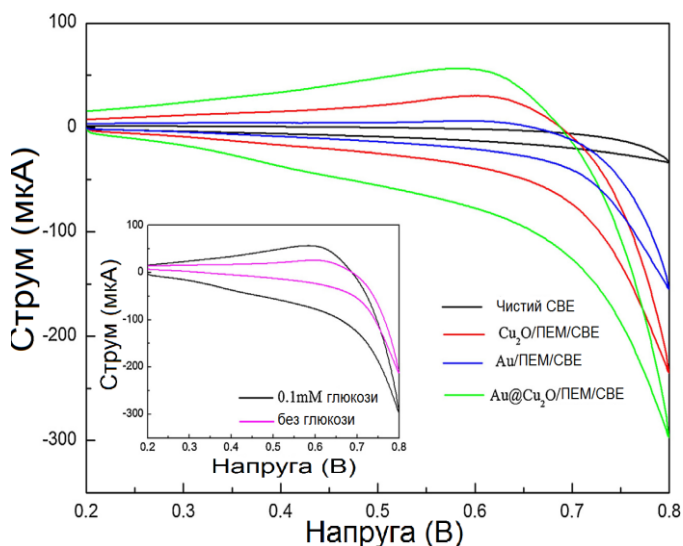


Рисунок 1.36 – Вольт-амперна характеристика чистого склоподібного вуглецевого електроду (СВЕ) та структур золото / полімерна електролітична мембрана (ПЕМ) / СВЕ, оксид міді / ПЕМ / СВЕ та Au@Cu₂O / ПЕМ / СВЕ. Вставка – структура Au@Cu₂O / ПЕМ / СВЕ з та без глюкози [32]

Було встановлено, що чистий склоподібний вуглецевий електрод не демонструє ніяких характерних піків окислення глюкози. Аналогічний результат продемонструвала і структура, до складу якої входило лише золото. Для електрода оксид міді / полімерна електролітична мембрана / СВЕ пік струму окислення було зафіксовано починаючи з 0,69В, а для електрода в основі структури якого лежала гетероструктура Au@Cu₂O цей пік посилювався, що вказує на типову електрокаталітичну активність до окислення глюкози та може бути поясненим синергічним ефектом структури ядро-оболонка. Окремий графік для цієї структури продемонстровано на вставці до рис. 1.36.

Крім цього, також були проведені дослідження за різних концентрацій глюкози в розчині. Встановлено, що збільшення концентрації глюкози призводить

до збільшення чіткості піку. З точки зору стабільності та відтворюваності результатів прилад також демонструє гарні результати. Відносне стандартне відхилення для десяти послідовних вимірювань становить лише 2.6%, після чотирьох тижнів застосувань прилад демонструє 90% ефективність відносно нового приладу.

Загалом, гарна провідність ядра може забезпечити систему $\text{Au}@\text{Cu}_2\text{O}$ високою швидкістю переносу електронів. Крім того, утворення межі поділу між Au і Cu_2O може полегшити поділ та міграцію зарядів, що сприятиме поліпшенню каталітичної активності Cu_2O . Таким чином, запропонований електрохімічний датчик має гарну відтворюваність, стабільність та селективність завдяки унікальній структурі наноконкомпозитів $\text{Au}@\text{Cu}_2\text{O}$ [32].

Однією з найбільш відомих властивостей наночастинок золота є поглинання видимого світла в результаті поверхневого плазмового резонансу. Ця унікальна оптична властивість генерується колективним коливанням електронів провідності на поверхні наночастинок, які індукуються за допомогою взаємодіючого електромагнітного поля. Варто зазначити, що на діапазон поверхневого плазмонного резонансу може впливати не тільки розмір, форма, температура та розчинник, а також і відстань між частинками [33].

Колометричний метод аналізу речовин є одним з найбільш перспективних аналітичних методів, що забезпечує швидкий, простий та недорогий спосіб визначення аналітів. Основний механізм цього методу визначається саме відстанню між частинками. Коли наночастинки золота є близькими один до одного або до іншого типу наночастинок, діапазон поверхневого плазмонного резонансу зазнає червоного зсуву, а колір зміниться від червоного до синього, що легко можна спостерігати неозброєним оком [31, 33].

Це явище дає можливість проведення простих колориметричних аналізів з наночастинами золота та може використовуватися для детектування біомолекул (амінокислот, пептидів та протеїнів, нуклеїнових кислот), неорганічних іонів (ртуті, свинцю, кадмію та миш'яку, аніонів), виявлення органічних екологічних

гормонів (маламін, пестециди, таблетки та інша органіка) [31]. Отже, розглянемо вказані варіанти застосування детальніше.

Наночастинки золота можуть застосовуватися для виявлення пептидів та білків, які є важливими для життєдіяльності організму. Одним з таких пептидів є глутатіон, що виступає в ролі гідрофільної молекули, що приєднується ферментами печінки до гідрофобних токсичних речовин в процесі їх виведення з організму. Сам глутатіон погано всмоктується в шлунково-кишковому тракті, тому варто мати змогу контролювати його рівень [35].

В оглядовій роботі [34], вказується, що для виявлення глутатіону використовувались наночастинки золота, з їх оптичними властивостями, що залежать від відстані, та взаємодія глутатіон- Cu^{2+} . Комплекс пептид-метал зазвичай використовується для виявлення іонів металу, в той час як в цьому випадку комплекс використовується для селективного виявлення глутатіону, з рівнем точності в 10 нМ. Також повідомлялось і про зворотне дослідження – антиагрегацію наночастинок золота, відношення яких було пропорціональним концентрації глутатіону та забезпечувало точність виявлення в 29 нМ та колориметричну зміну до синьо-фіолетового кольору.

Наступне можливе застосування – детектування неорганічних іонів. Шкідливим для здоров'я може виявитись наявність у воді та рісі іонів кадмію (Cd^{2+}) та миш'яку (As^{3+}). Колориметричне виявлення іонів кадмію включає в себе використання функціоналізованих наночастинок срібла та золота. Також шкідливими для організму людини є іони свинцю (Pb^{2+}). Відомо, що отруєння людини свинцем відбувається, зазвичай, шляхом вдихання повітря, в якому міститься висока концентрація цієї шкідливої речовини. Отруєння може відбутись на виробництвах: видобуток, хімічні цехи або через використання фарб, в яких використовується свинець. Найбільшу небезпеку свинець представляє тим людям, в чиєму організмі він накопичується регулярно. Накопичуючись в кістках, печінці, нирках свинець створює токсичний вплив на ці органи та організм в цілому [34], отже, детектування цього хімічного елементу є важливою задачею.

Для цього в якості колориметричних елементів використовуються ДНК-функціоналізовані наночастинки золота в поєднанні з дезоксирибозимом (ДНКзим), що є досить специфічним для розпізнавання свинцю. ДНКзим складається з ферментного ланцюжку та ланцюжку підкладки (рис. 1.37, а). За присутності свинцю ензимний ланцюжок каталізує гідролітичне розчеплення ланцюжка підкладки. Конструкція сенсору продемонстрована на рис. 1.37, б, де 13 нм наночастинки золота покриті спеціальною послідовністю ДНК, що може гібридизуватися до підкладки. Це викликає поєднання наночастинок золота та призводить до зміни кольору від червоного до синього [33].

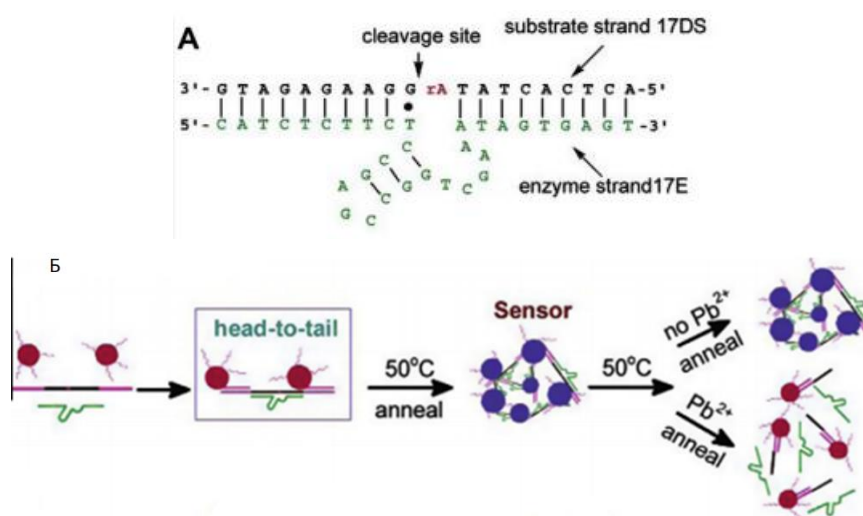


Рисунок 1.37 – Структура ДНКзиму (а), принцип роботи сенсору детектування Pb^{2+} (б) [33]

Окрім іонів важких металів ці ж дослідники продемонстрували загальну структуру колориметричних біосенсорів. Ці сенсори містять специфічні аптамери та ДНК, що було модифіковано наночастинками золота для виявлення аналітів, включаючи аденозин та кокаїн. Наночастинки золота були поєднані з аптамерним ДНК ланцюжком для утворення зв'язку, що розривався при додаванні аналіту. Межа визначення аденозину – 0,3 – 2 мМ, а кокаїну 50 – 500 мМ [33]. Окрім цього іншими дослідниками [34] було запропоновано новий одностадійний метод підготовки наночастинок золота з використанням пірокатехину фіолетового як відновника для паралельного виявлення чотирьох видів антибіотиків, включаючи

канаміцин, неоміцин, стрептоміцин та блеоміцин. Цей сенсор простий та практичний, проте селективність потребує покращення.

Іншим різновидом сенсорів, що можуть застосовуватись у медицині є електрохімічні та електрохемілюмінесцентні сенсори. Як і в випадку з колориметричними сенсорами, електрохімічні сенсори виконують ті ж задачі: детектування біомолекул, іонів важких металів, органічних екологічних гормонів. Електрохімічним сенсорам приділяється більше уваги через такі їх позитивні властивості як швидкодія, зручність, гарна керованість, здатність моніторингу «на місці», низьку вартість та мінітюарізацію. На сьогодні добре розвинутими є непрямі електрохімічні методи виявлення. Електрохімічний сенсор, як правило, виконується за допомогою трьохелектронної системи, що включає в себе робочий електрод, протилежний електрод та еталонний електрод. Платиновий дріт і Ag / AgCl (насичений KCl) зазвичай виступають як протиелектрод та еталонний електрод, відповідно. В якості робочих електродів широко застосовуються скляні та скловуглецеві електроди. Через високу ціну та легке стирання скляні використовуються менше. Щоб покращити специфічність, робочі електроди часто покриваються різними матеріалами, присутність яких зумовлює зміну струму, потенціалу, ємності або електрохімічного імпедансу, завдяки чому можна отримати інформацію про зміну концентрації необхідної речовини [34].

Наявність глутатіону в організмі людини може визначатись не лише за допомогою колориметричних сенсорів, а й за допомогою електрохімічних. Відповідно до даних, описаних в огляді [34], групою дослідників було розроблено простий електрохімічний сенсор для виявлення глутатіону з використанням двох скляних електродів та двох комплементарних тіолізованих олігонуклеотидів. Особливістю цієї розробки є його надчутливість та можливість визначення речовини за її концентрації в пікомоль.

В ході експерименту один скляний електрод спочатку іммобілізувався одним олігонуклеотидом, а потім заміщався глутатіоном. Після чого інший електрод опускався в розчин і захоплював звільнений олігонуклеотид. Мета досягнена шляхом іммобілізації комплементарних олігонуклеотидних

функціоналізованих наночастинок золота, що містять велику кількість $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ та хронокулометричними вимірюваннями. Сильніша реакція означає, що більша кількість $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ адсорбується на поверхні, що свідчить про вищу концентрацію глутатіону [34].

Також виявлено, що наночастинки золота є ефективними гено-сенсорами (тобто, біосенсором, що здатен виявляти окремі нуклеотиди, що входять до складу молекули ДНК) та імуносенсорами. У більшості випадків відстеження специфічних послідовностей генів ґрунтується на гібридизації між цільовою ДНК та наночастинами золота, функціоналізованими комплементарною ДНК-послідовністю. Електрохімічне відстеження ДНК, засноване на наночастинках золота, має наступні можливі принципи: виявлення іонів Au (III) після розчинення наночастинок золота в кислоті; безпосереднє виявлення наночастинок золота, закріплених на поверхні електродів; кондуктометричне виявлення сріблом; детектування за допомогою посилення золота сріблом; наночастинки золота як носії для інших наночастинок золота та електроактивних міток [33].

Наночастинки золота можуть використовуватись в якості зондів передачі сигналу, що захоплюють та накопичують електрони для їх подальшого використання для посилення сигналу. Відомо, що такий принцип дії використовується для сенсорів, що спеціалізуються на виявленні нуклеїнових кислот [33]. Існують також способи успішного посилення сигналу шляхом накопичення срібла на золотих наночастинках. В огляді [33] повідомляється про новий, посилений сріблом, електрохімічний сенсор для ДНК з 83-кратним посиленням сигналу. Зазначається, що окрім електрохімічних сенсорів, наночастинки золота відіграють значну роль в електрохемілюмінесценції.

Треонін відіграє значну роль в серцево-судинних захворюваннях і регулює велику кількість процесів, таких як запалення та відновлення тканин на стінках кровоносних судин. Отже, важливо оцінювати його концентрацію на всьому його шляху і багато кроків було зроблено для цього. Дослідники [34] представили метод виявлення треоніну, заснований на ланцюговій реакції гібридизації, в залежності від відгуку на диференціальну імпульсну вольт-амперометрію. В

цьому випадку наночастинки золота виступали в якості поєднуючого елементу між аптамером та кодом ДНК для захоплення більшої кількості цілей та наносились на поверхню скловуглецевого електроду. Ці аптасенсиори є достатньо чутливими та селективними, проте досягнення кінцевого результату залежить від інших матеріалів, що обмежує розвиток сенсору [34].

Схожий принцип роботи використовується і для імуносенсорів, де замість гібридизації між ДНК ланцюгами застосовується гібридизація між антитілами та антигенами. Деякі антигени можуть виступати в ролі біомаркерів раку чи інших захворювань, отже розробка якісних ультрачутливих електрохімічних сенсорів є важливою задачею. Оскільки антиген може бути розпізнаний кількома різними антитілами одночасно, проте найчастіше використовується система антитіло-1-антиген-антитіло-2. Як правило, антитіло-1 іммобілізується на електроді, а антитіло-2 кон'югується з наночастинками золота. Межа виявлення складає $5,6 \text{ пг} \cdot \text{мл}^{-1}$ [33].

Третім різновидом сенсорів, що застосовуються в медицині є флуоресцентні. Наночастинки золота, завдяки своїй здатності гасити молекулярно збуджені стани, діють як ефективні фотолюмінесцентні гасителі при проектуванні датчиків. Коли флюорофор знаходиться поблизу поверхні наночастинок золота, флуоресценцію можна ефективно гасити механізмами перенесення енергії. В роботі [33] відзначається розробка Ферстерівського резонансного переносу енергії для Hg^{2+} за допомогою наночастинок золота та Родаміну 6G. У присутності Hg^{2+} Родамін 6G можна було відділити від поверхні наночастинок золота, і флуоресцентне випромінювання від барвника відновлювалось. Сенсор продемонстрував хороший діапазон вимірювань – 0,5 – 35,5 нМ.

Виявлення хімічних і біологічних молекул відіграє важливу роль у медичних, промислових та екологічних дослідженнях. В даному розділі були розглянуті варіанти використання наночастинок благородних металів в медичних сенсорах. Це є дуже важливим, оскільки швидка діагностика є необхідною для надання своєчасної допомоги людині. Встановлено, що наночастинки золота можуть застосовуватись у великій кількості різних приладів, таких як сенсор

глюкози, імуносенсор, сенсори важких металів, таких як ртуть, свинець, сенсори антибіотиків тощо. Виявлено, що наночастинки золота є важливими елементами, унікальні властивості яких покращують характеристики сенсорів, збільшуючи їх чутливість, селективність та межу виявлення та сприяють створенню нових розробок.

2. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

2.1. Технологія синтезу наночастинок золота та срібла поліольним методом

В ході експерименту, для покращення фотоелектричних характеристик приладів, використовувались розчини наночастинок (НЧ) золота та срібла. Для синтезу наночастинок золота використовувався поліольний метод, який полягає в хімічному відновленні прекурсора (золотохлористоводневої кислоти) в суміші етиленгліколя та етилового спирту. В якості стабілізатора та формоутворювального агента використовувався полівінілпіролідон (ПВП).

Було встановлено, що якість кінцевого результату в більшій мірі залежить від чистоти посуду та реактивів, що застосовуються. Для забезпечення чистоти посуду проводилось його промивання в гарячій суміші HCl та HNO_3 , в співвідношенні (3:1), після чого промивання в дистильованій воді та сушка. Синтез наночастинок відбувався в скляних пробірках в повітряному термостаті за температури, що лежала в межах від 70 до $85 \pm 1^\circ\text{C}$ [36]. Для отримання необхідної форми наночастинок використовувались різні концентрації розчину та час синтезу. Так, для формування нанопризм, утворення яких підтверджується знімками просвічуючої та скануючої електронної мікроскопії (рис. 2.1), використовувалось 1 мМ золотохлористоводневої кислоти та 45 мМ ПВП, час синтезу – 24 год. Синтез сферичних наночастинок потребував менше часу та розчину – 5 год та $0,1$ мМ та 25 мМ розчинів, відповідно [37].

На рис.2.1 наведені ПЕМ знімки НЧ благородних металів різної форми, що використовувались у роботі: близької до сферичної та у вигляді трикутних призм. Як видно з наведених знімків, НЧ у розчині є полідисперсними за розміром. Так, для розчину НЧ срібла (жовтого кольору) нанокристали мають сферичну форму і можна виділити 2 фракції: близько 30% дрібнодисперсні частинки діаметром 16 нм та близько 62% більш крупні частинки діаметром 86 нм (рис.2.1, а). У розчині НЧ срібла (синього кольору) нанокристали мають форму плоских призм трикутної форми товщиною в декілька десятків нм (рис.2.1, б).

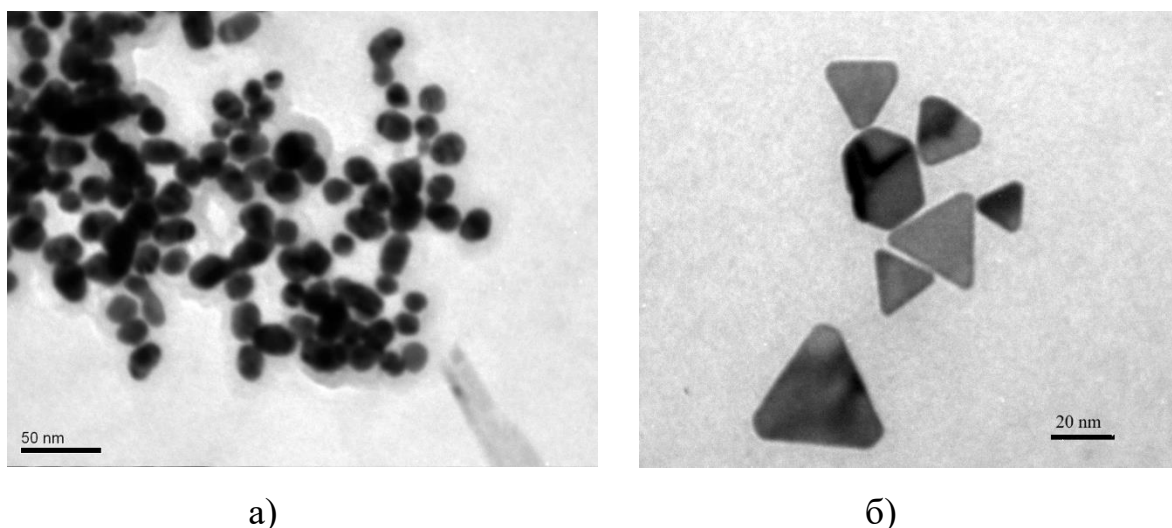


Рисунок 2.1 – Знімки ПЕМ НЧ благородних металів сферичної (а) та призматичної форми (б)

В даній роботі, для зразків ФЕП, що використовувались для перевірки стабільності приладів після 1 року зберігання, використовувались наночастинки золота та срібла. Для осадження на поверхню ФЕП використовувались розчини НЧ Au розміром 40 та 80 нм в коллоїдному розчині з концентрацією золота 47 мг/дм^3 , а також розчини з наночастинками золота сферичної форми, з концентрацією 57 мкг/мл , та розміром 45 та 90 нм, забарвлення розчину – рожеве та блідо-сіре відповідно (рис. 2.2).

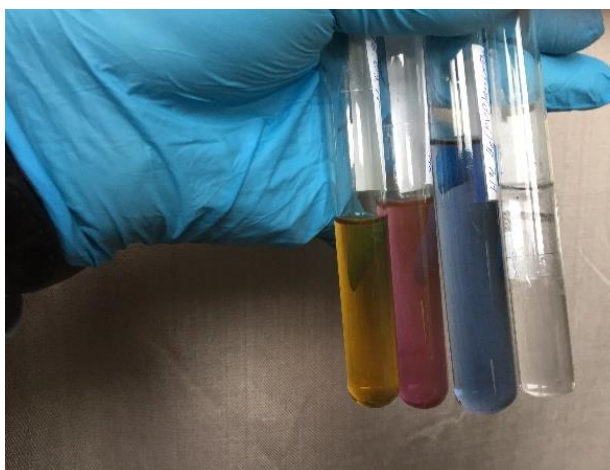


Рисунок 2.2 – Розчини використовуваних наночастинок благородних металів.
Зліва направо: НЧ срібла - 85 нм, НЧ золота - 45 нм, НЧ срібла - 30 нм, НЧ золота - 90 нм

Наночастинки срібла, що були використані в роботі, мали форму, концентрацію та розмір наступний: анізотропна суміш наночастинок сферичної

форми розміром 30 нм та нанокристалів у формі плоских призм трикутної форми товщиною в декілька десятків нм з концентрацією 10.8 мкг/мл та розчин сферичних наночастинок розміром 85 нм та концентрацією 1000 мкг/мл. Забарвлення розчинів – синє та золотисте відповідно (рис. 2.2).

Для інших експериментів у роботі використовувались наночастинки золота різної форми, розміру та з різним значенням заряду. В роботі були застосовані наночастинки анізотропної форми, трикутні призми, суміш сфер, паличок та призм різного розміру (від дрібних до крупних) з концентрацією наночастинок в розчині в межах 400 – 450 мг/дм³, що були заряджені позитивно. Крім цього, в роботі також застосовувались наночастинки сферичної форми, що були заряджені негативно, мали концентрацію 100 мг/дм³ та розмір 120 та 147 нм. Характеристики розчинів також зазначені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Технологічна карта розчинів, що застосовувались в роботі

| № | Матеріал НЧ | Форма НЧ | Розмір НЧ | Концентрація НЧ | Заряд НЧ |
|---|-------------|---|-----------|------------------------|----------|
| 1 | Au | Анізотропна форма, трикутні призми | Дрібні | 400 мг/дм ³ | «+» |
| 2 | Au | Анізотропна форма, трикутні призми | Крупні | 450 мг/дм ³ | «+» |
| 3 | Au | Анізотропна форма, суміш сфер, паличок, призм | Середні | 400 мг/дм ³ | «+» |
| 5 | Au | Сферичні | 120 нм | 100 мг/дм ³ | «-» |
| 6 | Au | Сферичні | 147 нм | 100 мг/дм ³ | «-» |
| 7 | Au | Сферичні | 40 нм | 47 мг/дм ³ | «-» |

2.2. Дослідження структурних особливостей та хімічного складу наночастинок методом скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійним аналізом

Структурні дослідження поверхневої морфології ФЕП з осадженими наночастинами здійснювались за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM) PEM-106U у режимі вторинних електронів. Хімічний аналіз поверхні ФЕП здійснювався на мікроскопі PEM-106U у режимі елементного мікроаналізу, який ґрунтується на рентгеноспектральному мікроаналізі. Тобто, в такому режимі детектується характеристичне рентгенівське випромінювання речовини, що виникає при опроміненні поверхні зразку електронами. Для цього використовують енергодисперсійний аналізатор (EDX). Розмір площі сканування становив 1x1 мкм. Обробка отриманих спектрів здійснювалась за допомогою спеціалізованої програми Magallanes.

Для проведення структурних досліджень та вивчення хімічного складу домішок на поверхні приладу було підготовлено чотири зразки (№1 – 4). Осадження наночастинок золота різного розміру та концентрації здійснювалось на поверхню кремнієвих пластин KEF 4,5 орієнтації (111). Для всіх зразків умови експерименту були однакові. Спочатку зразок занурювався на 10 хв у розчин, що містив наночастинок золота, потім підсушувався в термостаті за температури 40 – 60°C протягом 5 хв до повного висихання. Для занурення зразків 1 та 2 використовувався концентрований та розведений водою (1:2) розчин 2, а для зразків 3 та 4 концентрований та розведений водою (1:2) розчин 6, відповідно. Технологічна карта експерименту представлена в табл. 2.2.

Розчини 2 та 6 були обрані як такі, що відповідають максимальному розміру та концентрації НЧ золота серед розчинів з анізотропними та сферичними НЧ відповідно. Вказані режими осадження були обрані з тим, щоб встановити розподіл НЧ по поверхні кремнієвої пластини за різної їх концентрації для НЧ різної форми. Мета даного дослідження поверхневої морфології – встановити рівень покриття поверхні кремнієвої пластини при осадженні на їх поверхні НЧ у

найгіршому випадку (максимальні розміри та концентрація НЧ для ізотропної та анізотропної їх форми). Дана величина характеризуватиме рівень затінення поверхні сонячного елемента об'ємом наночастинок, а отже величину оптичних втрат приладу.

Таблиця 2.2 – Опис технологічних умов осадження НЧ на поверхні кремнієвої пластини методом занурення

| № зразку | Матеріал та розмір НЧ, нм | | Концентрація НЧ в розчині, мг/дм ³ | Час занурення, хв | Час та температура сушки зразків |
|----------|---------------------------|--------|---|-------------------|----------------------------------|
| 1 | Au | крупні | 450 | 10 | 5 хв, 40 – 50 °С |
| 2 | Au | крупні | 150 | 10 | 5 хв, 60 °С |
| 3 | Au | 147 | 100 | 10 | 5 хв, 40°С |
| 4 | Au | 147 | 33,3 | 10 | 5 хв, 40°С |

На рис. 2.3 а, б, в, г наведено СЕМ знімки для зразків №1, 2, 3, 4, з осадженими на них наночастинами золота з концентрацією 450 і 150 мг/дм³ (розчин №2) та 100 і 33,3 мг/дм³ (розчин №6) відповідно. Осадження для всіх зразків проводилось за однакових умов.

Аналіз СЕМ знімку поверхні зразку №1, наведений на рис.2.3, а показав наступне. На поверхні осаджені полідисперсні утворення (виділення іншої фази), розподілені приблизно рівномірно в межах площі сканування. При більшому збільшенні видно, що всі структурні утворення за розмірами можна умовно розбити на 3 групи: 1) окремі крупні агрегати НЧ з повздовжнім розміром 10-20 мкм; 2) окремі дрібні агрегати НЧ з повздовжнім розміром 1-2 мкм; 3) окремі НЧ розміром близько 500 нм (ця величина є наближеною, бо знаходиться на межі чутливості мікроскопу).

При розведенні вихідного розчину водою у співвідношенні 1:2, НЧ на поверхні кремнієвої пластини осаджуються лише у вигляді дрібних агрегатів та окремих НЧ (рис.2.3, б). Таким чином, розбавлення вихідного розчину дає змогу позбутися крупних агрегатів, які могли б значно затіняти собою поверхню ФЕП від сонячного випромінювання.

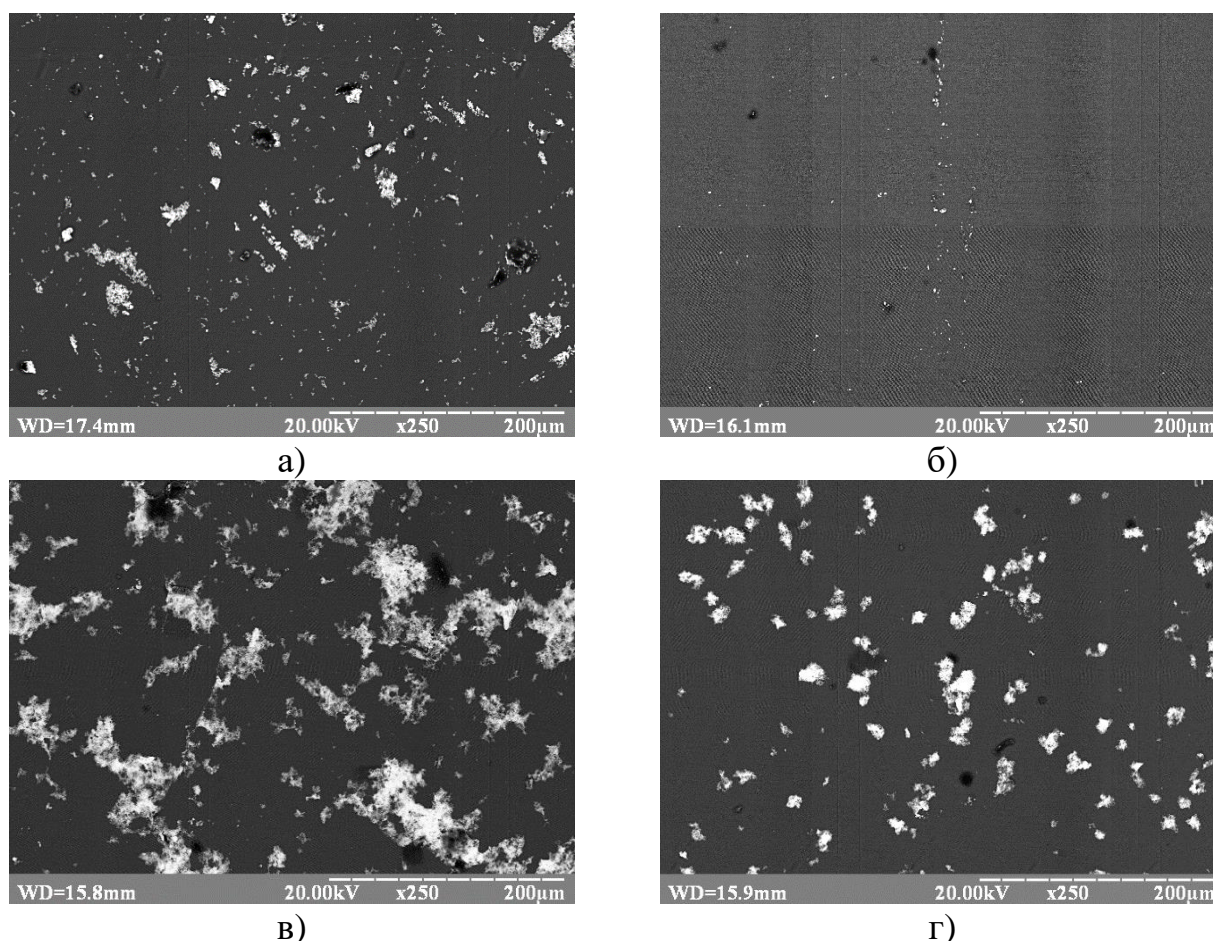


Рисунок 2.3 – СЕМ знімки поверхні зразків з наночастинками золота з концентрацією 450 мг/дм^3 (а); 150 мг/дм^3 (б); 100 мг/дм^3 (в); $33,3 \text{ мг/дм}^3$ (г)

Аналіз СЕМ знімку поверхні зразку №3, наведений на рис.2.3, в показав наступне. На поверхні осаджені полідисперсні утворення (виділення іншої фази), розподілені приблизно рівномірно в межах площі сканування. При більшому збільшенні видно, що всі структурні утворення за розмірами можна умовно розбити на 3 групи (рис.2.4, а): 1) скупчення крупних агломератів НЧ з повздовжнім розміром $40\text{-}50 \text{ мкм}$; 2) окремі крупні агломерати НЧ з повздовжнім розміром $10\text{-}20 \text{ мкм}$; 3) окремі дрібні агломерати НЧ розміром близько $1\text{-}2 \text{ мкм}$. До особливостей поверхневої морфології зразку №3 слід віднести утворення скупчень крупних агломератів з важкорозрізненими контурами через те, що один агломерат переходить в інший і т.д., утворюючи ланцюгову структуру скупчень. Крім того, дрібних агломератів та окремих НЧ по поверхні розподілено вкрай

мало, що свідчить про зв'язаність НЧ по поверхні під час осадження і об'єднання у скупчення. Така поведінка НЧ не спостерігалась для розчину №2 (зразки 1 та 2), що можливо пов'язано із впливом знаку НЧ: у розчині №2 НЧ мали додатній заряд, а у розчині №6 – від'ємний. Також при максимальному збільшенні мікроскопа можна розрізнити у скупченнях агломератів окремі НЧ, причому сферичної форми (рис.2.4, б).

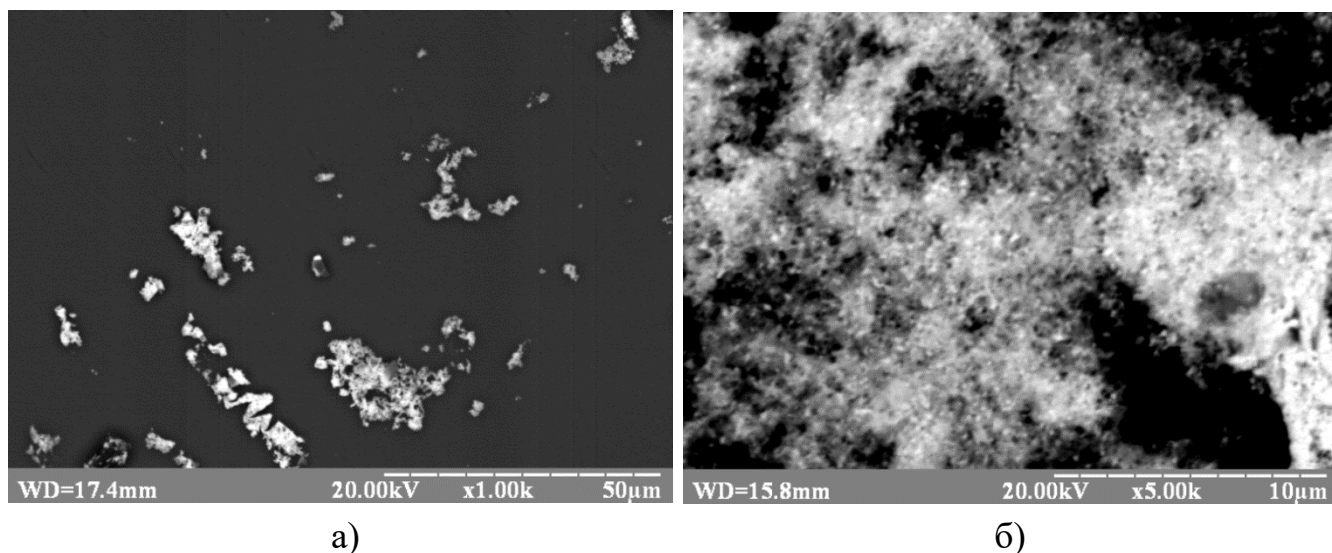


Рисунок 2.4 – СЕМ знімок поверхні зразку 1 (а) та 3 (б), що містять НЧ золота з концентрацією 450 та 100 мг/дм³ відповідно при більшому збільшенні

При розведенні вихідного розчину водою у співвідношенні 1:2, НЧ на поверхні кремнієвої пластини осаджуються лише у вигляді крупних та дрібних агломератів (рис.2.3, г). Таким чином, розбавлення вихідного розчину дає змогу позбутися скупчень крупних агломератів, які могли б значно затіняти собою поверхню ФЕП від сонячного випромінювання.

Хімічний аналіз досліджував масову (С) та атомну (А) концентрації кремнію (Si), як матеріалу підкладки та золота (Au), як матеріалу наночастинок, що осаджувались на кремнієву пластину. Зняття даних проводилось в двох режимах: в загальному по поверхні та в околі обраних точок. Проводився точковий аналіз поверхні в двох точках зразку – в околі білих плям (очікується велика концентрація наночастинок) та чорних областей (очікується відсутність наночастинок).

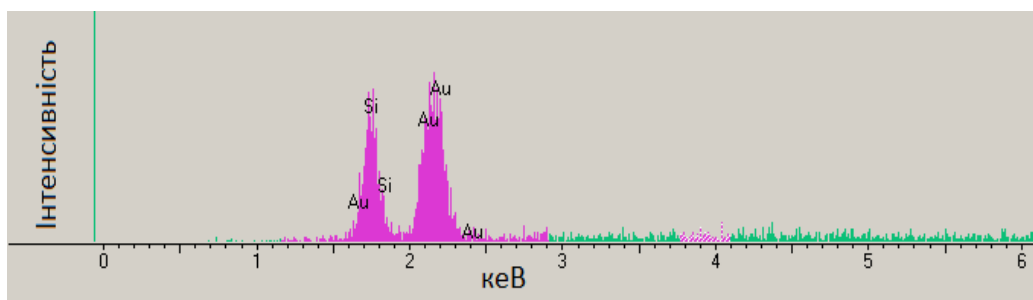


Рисунок 2.5 – EDX-спектри поверхні зразку з наночастинками золота, осадженими з розчину №2 з концентрацією 450 мг/дм^3 (зразок 1)

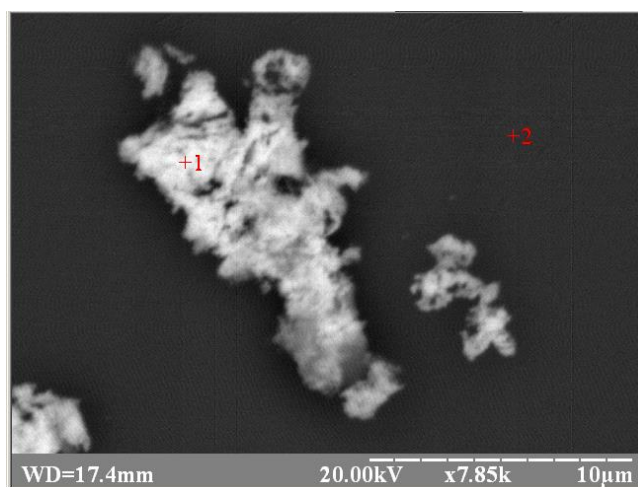


Рисунок 2.6 – СЕМ-знімок поверхні зразку 1 з місцями зняття характеристик для хімічного аналізу

Таблиця 2.3 – Результати хімічного аналізу зразка 1

| Елемент | Точка 1. С, % | Точка 2. С, % |
|---------|---------------|---------------|
| Si | 14,94 | 100,0 |
| Au | 85,06 | 0,0 |

Для зразка 1 було проведено рентгеноспектральний аналіз та вимірювання масової концентрації елементів (С). EDX-спектр та СЕМ знімок поверхні з відміченими місцями для хімічного аналізу наведено на рис. 2.5 та 2.6 відповідно. Результати хімічного аналізу доводять припущення щодо того, що світлі плями на СЕМ знімках містять наночастинки золота, а поверхня, що виглядає на СЕМ знімках чорною, є вільною від золота. Так, концентрація наночастинок золота в

точці 1 складає 85,06 %, в той час як в точці 2 золото відсутнє. Результати занесено до табл. 2.3.

Для зразку 2 проводилось дослідження як масової (С), так і атомної (А) концентрації. На рис. 2.7 зображено EDX-спектр зразку, а на рис. 2.8 – місця зняття характеристик для хімічного аналізу. Як і в попередньому випадку, проведений аналіз підтвердив наявність наночастинок золота для білої області, та їх відсутність в чорній області. Результати хімічного аналізу наведено в табл. 2.4.

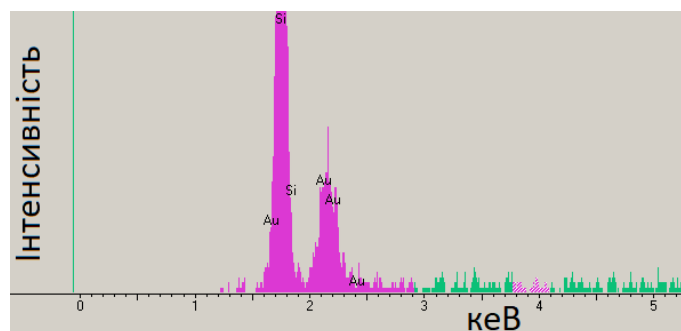


Рисунок 2.7. – EDX-спектри поверхні зразку з наночастинками золота, осадженими з розчину з концентрацією 150 мг/дм³ (зразок 2)

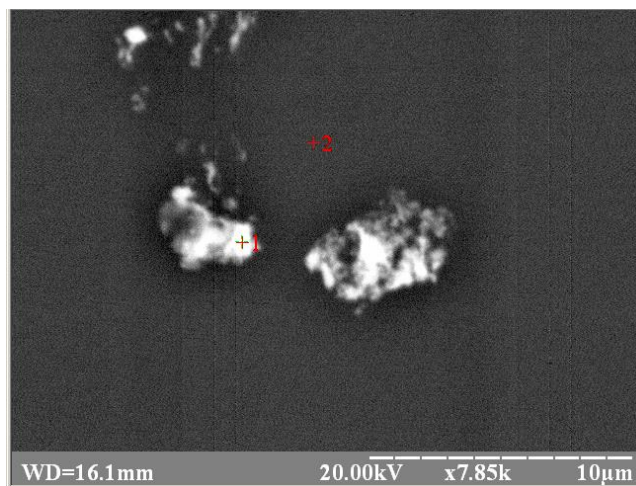


Рисунок 2.8 – СЕМ-знімок поверхні зразку 2 з місцями зняття характеристик для хімічного аналізу

Таблиця 2.4 – Результати хімічного аналізу зразка 2

| Елемент | Точка 1 | | Точка 2 | |
|---------|---------|-------|---------|-------|
| | С, % | А, % | С, % | А, % |
| Si | 39,31 | 81,96 | 100,0 | 100,0 |
| Au | 60,69 | 18,04 | 0,0 | 0,0 |

Порівнюючи результати, отримані для зразків 1 та 2, можна спостерігати, що, як і очікувалось, концентрований розчин призвів до осадження більшої кількості наночастинок золота, в порівнянні з розведеним розчином (рис. 2.3, а, б). Так, при розведенні вихідного розчину водою у співвідношенні 1:2, масова концентрація НЧ на поверхні кремнієвої пластини зменшилась на 25% (з 85,06 до 60,69%) (табл.2.3 та 2.4).

Осадження зразків 3 та 4 проводилось в розчині, відмінному від попереднього. Концентрація наночастинок золота в нерозчиненому водою розчині (зразок 3) складала 100 мг/дм^3 , розмір наночастинок 147 нм. Рентгеноспектральний аналіз для зразку 3 наведено на рис. 2.9. Також було проведено хімічний аналіз зразку в двох точках, місця яких наведено на рис. 2.10.

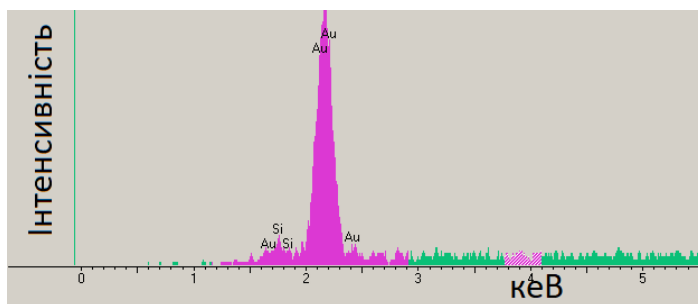


Рисунок 2.9 – EDX-спектри поверхні зразку з наночастинками золота, з розчину з концентрацією 100 мг/дм^3 (зразок 3)

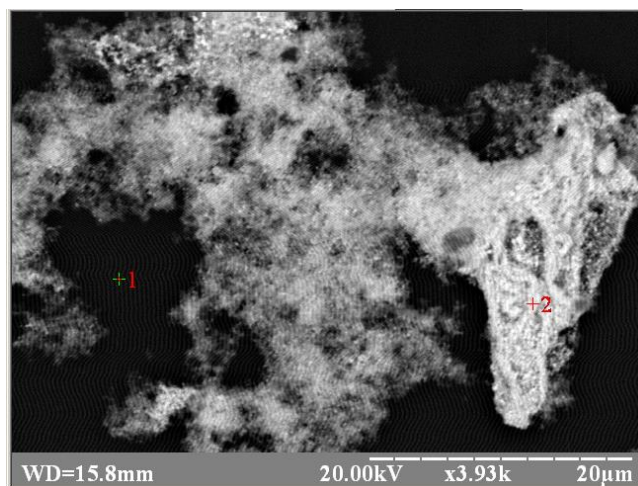


Рисунок 2.10 – СЕМ-знімок поверхні зразку 3 з місцями зняття характеристик для хімічного аналізу

Результати хімічного аналізу для зразку 3 зведено в табл. 2.5. Значна масова концентрація золота для зразку може бути пояснена розтіканням золота по

поверхні зразка та високою агломерацією частинок у точці, в якій проводилось дослідження.

Таблиця 2.5 – Результати хімічного аналізу зразка 3

| Елемент | Точка 1 | | Точка 2 | |
|---------|---------|-------|---------|--------|
| | C, % | A, % | C, % | A, % |
| Si | 100,0 | 100,0 | 1,00 | 6,642 |
| Au | 0,0 | 0,0 | 99,00 | 93,358 |

Осадження зразку 4 проводилось в розчині, з концентрацією наночастинок золота 33,3 мг/дм³. EDX-спектр наведено на рис. 2.11, виміри масової (C) та атомної (A) концентрації проводилось в двох точках, наведених на рис. 2.12. Результати хімічного аналізу зведено в табл. 2.6.

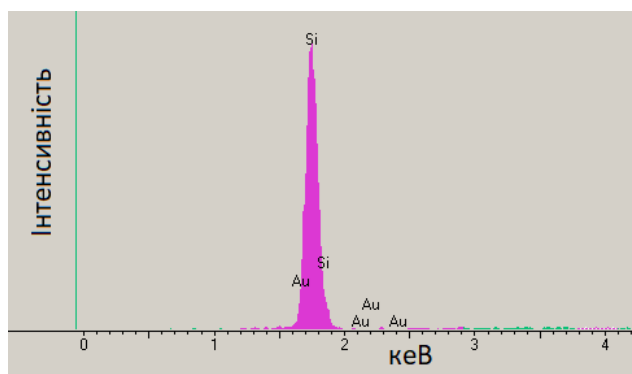


Рисунок 2.11 – EDX-спектри поверхні зразку з наночастинками золота, з розчину з концентрацією 33,3 мг/дм³ (зразок 4)

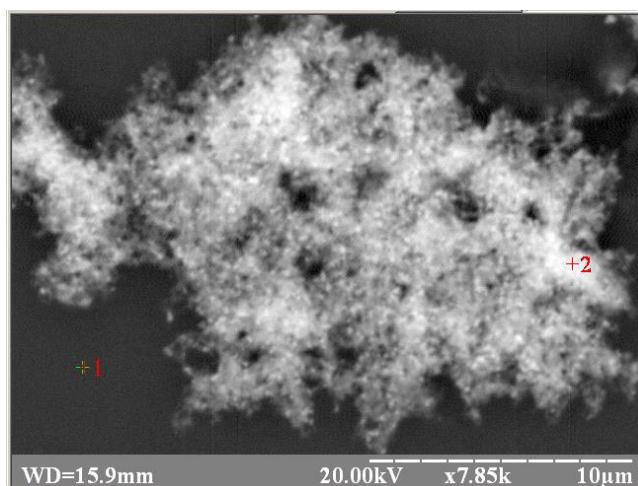


Рисунок 2.12 – СЕМ-знімок поверхні зразку 4 з місцями зняття характеристик для хімічного аналізу

Таблиця 2.6 – Результати хімічного аналізу зразка 4

| Елемент | Точка 1 | | Точка 2 | |
|---------|---------|-------|---------|--------|
| | С, % | А, % | С, % | А, % |
| Si | 100,0 | 100,0 | 11,94 | 48,738 |
| Au | 0,0 | 0,0 | 88,06 | 51,262 |

Порівнюючи зразки 3 та 4 можливо відслідкувати тенденцію, за якої зі зменшенням концентрації наночастинок золота в розчині зменшується їх вміст на поверхні кремнієвої пластини. Так, при розведенні вихідного розчину водою у співвідношенні 1:2, масова концентрація НЧ на поверхні кремнієвої пластини зменшилась на 11% (з 99,00 до 88,06%) (табл.2.5 та 2.6).

2.3. Вивчення впливу наночастинок благородних металів на оптичні спектри пропускання прозорих структур

2.3.1. Підготовка експериментальних зразків для вимірювання спектрів пропускання. Для дослідження впливу наночастинок на оптичні спектри пропускання останні осаджувались на скляні підкладки. Для експерименту використовувалось покривне скло товщиною 0,13 – 0,17 мм та предметне скло товщиною 1 – 1,2 мм. Для досліджень НЧ благородних металів осаджувались на чисте скло та на скло з попередньо нанесеними на нього функціональними напівпрозорими чи прозорими шарами, що використовуються для синтезу сонячних елементів – ІТО та α -Si. Для фіксації НЧ на поверхні підкладок використовувались наступні напівпрозорі шари – ІТО та MoO_3 . Таким чином, використовувались 5 різних комбінацій шаруватих структур для вимірювання спектрів пропускання:

- 1) покривне скло/НЧ Au;
- 2) покривне скло/ α -Si/НЧ Au;
- 3) предметне скло/ІТО/НЧ Au;
- 4) предметне скло/ІТО/НЧ Au/ІТО;
- 5) предметне скло/ІТО/НЧ Au/ MoO_3 .

Осадження наночастинок на наведені вище шаруваті структури проводилось з 5 розчинів, опис яких наведено у табл. 2.1, у трьох концентраціях – вихідна концентрація розчину, розбавлена дистильованою водою у пропорції 1:1 та 1:2 (відносно концентрованого розчину). Технологічні карти експериментальних зразків для вимірювання спектрів пропускання наведені у табл. 2.7 та 2.8.

Перед проведенням процесу осадження механічні забруднення видалялись шляхом обробки зразків спиртом. Для видалення органічних забруднень з поверхні скла використовувався розчин CCl_4 (чотирьоххлористого вуглецю) протягом 5 хв за температури 40 – 50 °С.

Таблиця 2.7 – Технологічна карта зразків типу покривне скло/НЧ Au та покривне скло/ α -Si/НЧ Au

| № розчину | Пропорція розбавлення вихідного розчину | Концентрація НЧ, мг/дм ³ | № зразку | № розчину | Пропорція розбавлення вихідного розчину | Концентрація НЧ, мг/дм ³ | № зразку |
|----------------------------|---|-------------------------------------|-----------|---|---|-------------------------------------|-----------|
| покривне скло/НЧ Au | | | | покривне скло/α-Si/НЧ Au | | | |
| 1 | – | 400 | 8 | 1 | – | 400 | 35 |
| 1 | 1:1 | 200 | 9 | 1 | 1:2 | 133,3 | 36 |
| 1 | 1:2 | 133,3 | 10 | 2 | – | 450 | 37 |
| 2 | – | 450 | 4 | 2 | 1:2 | 150 | 38 |
| 2 | 1:1 | 225 | 5 | 3 | – | 400 | 39 |
| 2 | 1:2 | 150 | 6 | 3 | 1:2 | 133,3 | 40 |
| 3 | – | 400 | 11 | 5 | – | 100 | 41 |
| 3 | 1:1 | 200 | 12 | 5 | 1:2 | 33,3 | 42 |
| 3 | 1:2 | 133,3 | 13 | 6 | – | 100 | 43 |
| 5 | – | 100 | 1 | 6 | 1:2 | 33,3 | 44 |
| 5 | 1:1 | 50 | 2 | | | | |
| 5 | 1:2 | 33,3 | 3 | | | | |
| 6 | – | 100 | 14 | | | | |
| 6 | 1:1 | 50 | 15 | | | | |
| 6 | 1:2 | 33,3 | 16 | | | | |
| – | – | Без НЧ | 0 | | | | |

Шар аморфного кремнію (α -Si) осаджувався методом електронно-променевого випаровування на установці ВУП-5 при температурі осадження 200°C протягом 5 хв за тиску в камері 10^{-5} мм.рт.ст. Нижній шар ІТО був осаджений в лабораторії Samsung і характеризувався підвищеною прозорістю (до 85%), а верхній шар ІТО був осаджений методом реактивного магнетронного розпилення на установці УН-71 ПЗ при температурі осадження 150°C протягом 12 хв за тиску в камері $3,6 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. дещо меншої прозорості (до 75%). Шар MoO_3 був осаджений методом реактивного іонно-променевого розпилення за температури 200°C протягом 10хв за тиску в камері $5 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. Свіжоосаджені плівки оксиду молібдену підлягали відпалу у термокамері за температури 270°C протягом 1 год на повітрі.

Таблиця 2.8 – Технологічна карта зразків типу предметне скло/ІТО/НЧ Au, предметне скло/ІТО/НЧ Au/ІТО та предметне скло/ІТО/НЧ Au/ MoO_3

| № розчину | Пропорція розбавлення вихідного розчину | Концен-трація НЧ, мг/дм ³ | № зразку | № розчину | Пропорція розбавлення вихідного розчину | Концен-трація НЧ, мг/дм ³ | № зразку |
|--------------------------|---|--------------------------------------|----------|---|---|--------------------------------------|----------|
| предметне скло/ІТО/НЧ Au | | | | предметне скло/ІТО/НЧ Au/ІТО | | | |
| 1 | 1:2 | 133,3 | 22 | 1 | 1:2 | 133,3 | 23 |
| 1 | | 133,3 | 23 | 2 | | 150 | 27 |
| 2 | | 150 | 27 | 3 | | 133,3 | 25 |
| 2 | | 150 | 28 | 5 | | 33,3 | 24 |
| 3 | | 133,3 | 20 | 6 | | 33,3 | 21 |
| 3 | | 133,3 | 25 | предметне скло/ІТО/НЧ Au/MoO ₃ | | | |
| 5 | | 33,3 | 24 | 1 | 1:2 | 133,3 | 22 |
| 5 | | 33,3 | 30 | 2 | | 150 | 28 |
| 6 | | 33,3 | 21 | 3 | | 133,3 | 20 |
| 6 | | 33,3 | 31 | 5 | | 33,3 | 30 |
| — | — | Без НЧ | 26 | 6 | | 33,3 | 31 |

В ємність, на дні якої знаходилась скляна підкладка, наливається заданий розчин наночастинок так, щоб він повністю покрити поверхню зразку. Занурена в розчин скляна підкладка витримується в ньому протягом 10 хв, після чого висушується в печі за температури 50°C протягом 5 хв.

Метою проведення досліджень була необхідність встановлення оптимальної концентрації наночастинок в розчині з точки зору мінімального затінення ними поверхні ФЕП. Крім цього, необхідно було встановити вплив оточуючого матеріального середовища на положення піку локалізованого плазмон-поляритонного резонансу (ЛППР) структур типу наночастинки – повітря, наночастинки – ІТО та наночастинки – MoO_3 .

2.3.2. Результати вимірювання та аналіз спектрів пропускання експериментальних зразків. Оптичні спектри пропускання експериментальних зразків вимірювались на спектрофотометрі 4802 UV/VIS Double Beam Spectrophotometer. Результати вимірювань наведені на рис.2.13-2.15. З одержаних спектрів пропускання були визначені наступні параметри експериментальних зразків: довжина хвилі, на якій спостерігається ЛППР ($\lambda_{\text{ЛППР}}$), прозорість в УФ, видимій та ІЧ області спектру ($T_\lambda = 400 \text{ нм}$, $T_\lambda = 600 \text{ нм}$, $T_\lambda = 900 \text{ нм}$), що занесені до табл.2.9-2.12.

Особливістю спектрів пропускання є те, що наявність наночастинок призводить до появи мінімумів на спектрах пропускання, в порівнянні зі спектрами пропускання чистого скла (підкладки). Типовий мінімум знаходиться на довжинах хвиль $\lambda = 540 - 570 \text{ нм}$ [38, 39]. Оскільки цей мінімум був присутній на спектрах зразків скло/НЧ Au за будь-якої концентрації наночастинок в розчині і відсутній на спектрах підкладки, то вочевидь його можна пов'язати з наявністю локалізованого плазмон-поляритонного резонансу, а саме з інтенсивним поглинанням світла на цих довжинах хвиль в околі резонансу.

Величина прозорості зразків залежала від концентрації наночастинок в розчині, а також від довжини хвилі падаючого випромінювання (рис.2.13-2.15). Визначені зі спектрів пропускання коефіцієнти прозорості в трьох діапазонах – видимому, ультрафіолетовому та інфрачервоному – наведені в табл.2.9-2.12.

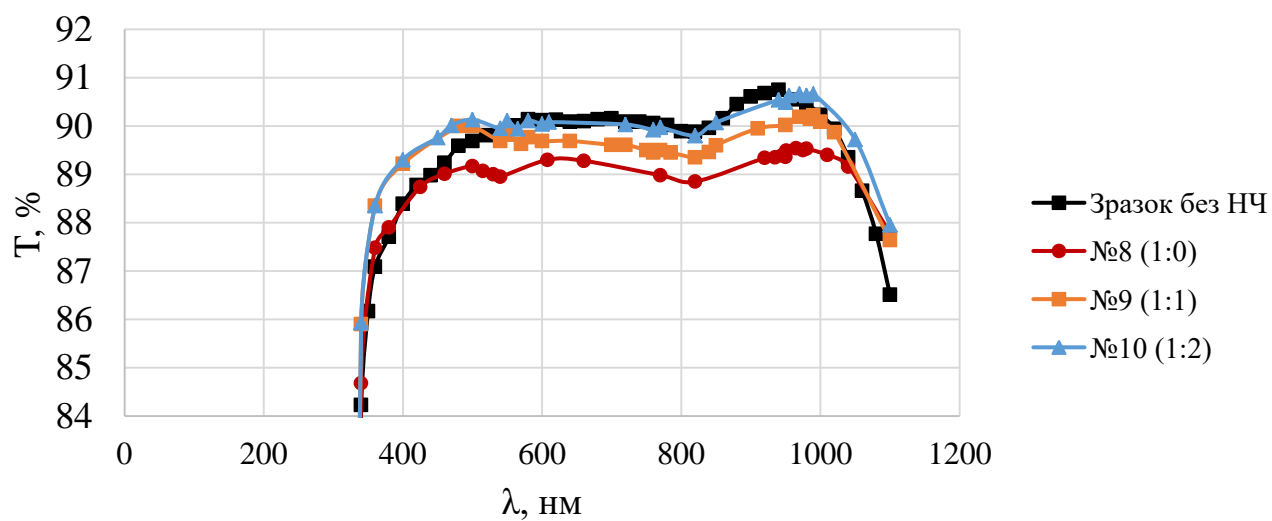
На рис. 2.13, а наведено графіки прозорості зразків з наночастинами, осадженими з розчину №1. З наведених графіків видно, що по мірі розбавлення вихідного розчину наночастинок зростає прозорість зразків скло/наночастинки золота. Так, в інфрачервоному та видимому діапазоні при використанні

нерозбавленого розчину (з концентрацією 400 мг/дм^3) коефіцієнт прозорості падає на $1 - 1,3 \%$, відносно зразку без наночастинок, а для УФ діапазону падає на величину $< 1\%$, а при розбавленні розчину та, відповідно, зменшенні концентрації наночастинок, прозорість розчину поступово зростає (табл.2.9). При концентрації в $133,3 \text{ мг/дм}^3$ прозорість зразків скло/наночастинок золота майже співпадає з спектром прозорості чистого скла у видимому та ІЧ діапазоні, та, навіть, перевищує це значення для УФ діапазона (рис. 2.13,а). Отже, з точки зору мінімального затінення поверхні ФЕП оптимальною для розчину 1 є концентрація $133,3 \text{ мг/дм}^3$.

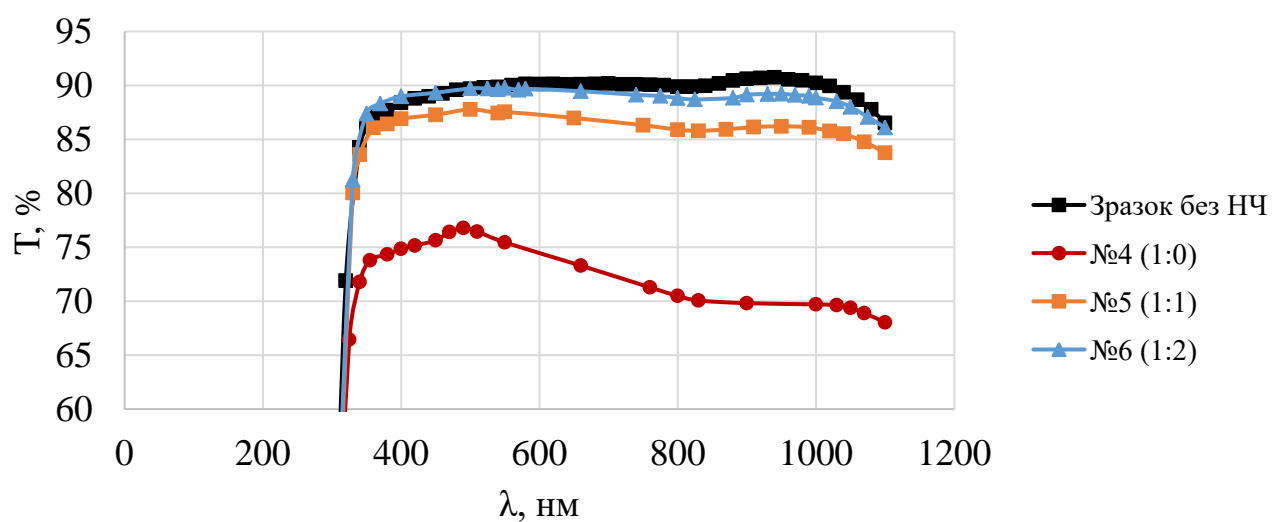
На спектрах прозорості для розчину 1 в околі довжини хвилі 540 нм спостерігається невеликий мінімум прозорості, що зазвичай пов'язують з ЛППР [10, 21, 39]. При цьому цей мінімум дещо більший за величиною для розчину з більшою концентрацією НЧ (рис.2.13, а).

Таблиця 2.9 – Оптична прозорість та $\lambda_{\text{ЛППР}}$ зразків типу покривне скло/НЧ Au

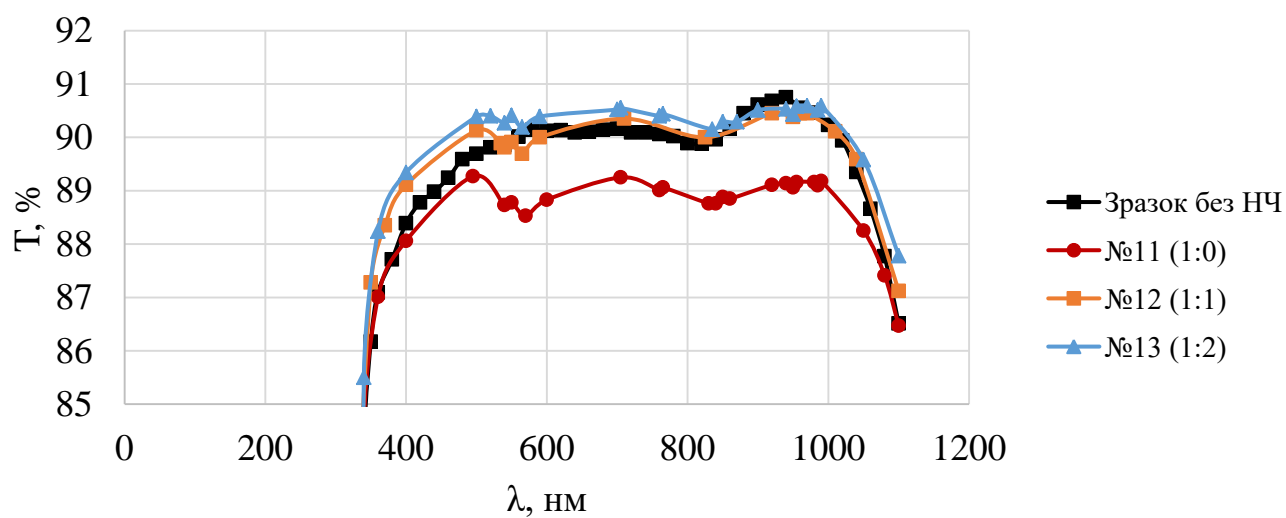
| № розчину | Концентрація НЧ, мг/дм^3 | № зразку | $\lambda_{\text{ЛППР}}$, нм | $T_\lambda = 400 \text{ нм, \%}$ | $T_\lambda = 600 \text{ нм, \%}$ | $T_\lambda = 900 \text{ нм, \%}$ |
|-----------|-----------------------------------|-----------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 400 | 8 | 540 | 88,24 | 89,29 | 89,49 |
| 1 | 200 | 9 | 540 | 89,22 | 89,69 | 89,93 |
| 1 | 133,3 | 10 | 540 | 89,30 | 90,04 | 90,35 |
| 2 | 450 | 4 | — | 74,85 | 74,40 | 69,82 |
| 2 | 225 | 5 | 540 | 86,91 | 87,26 | 86,11 |
| 2 | 150 | 6 | 540 | 88,98 | 89,66 | 89,14 |
| 3 | 400 | 11 | 570, 540 | 88,06 | 88,83 | 89,05 |
| 3 | 200 | 12 | 570, 540 | 89,11 | 90,01 | 90,40 |
| 3 | 133,3 | 13 | 570, 540 | 89,34 | 90,39 | 90,51 |
| 5 | 100 | 1 | — | 91,06 | 91,62 | 91,44 |
| 5 | 50 | 2 | — | 90,53 | 91,40 | 91,31 |
| 5 | 33,3 | 3 | — | 91,04 | 91,81 | 91,76 |
| 6 | 100 | 14 | 570, 540 | 90,01 | 91,04 | 90,76 |
| 6 | 50 | 15 | 570, 540 | 88,84 | 90,19 | 90,18 |
| 6 | 33,3 | 16 | 570, 540 | 89,48 | 90,64 | 90,45 |
| — | Без НЧ | 0 | — | 88,39 | 90,12 | 90,61 |



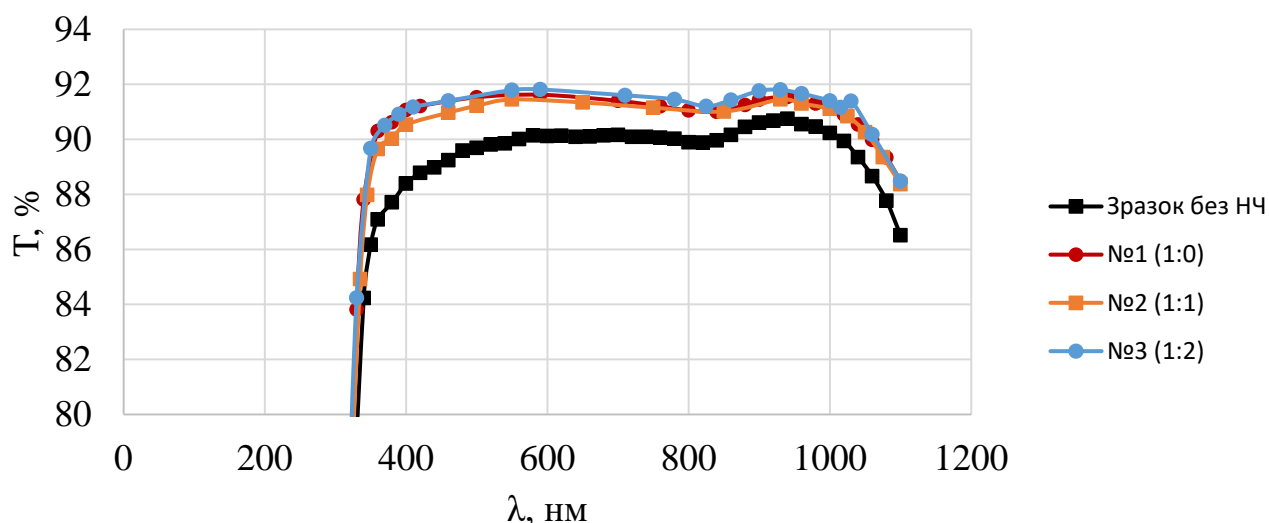
а)



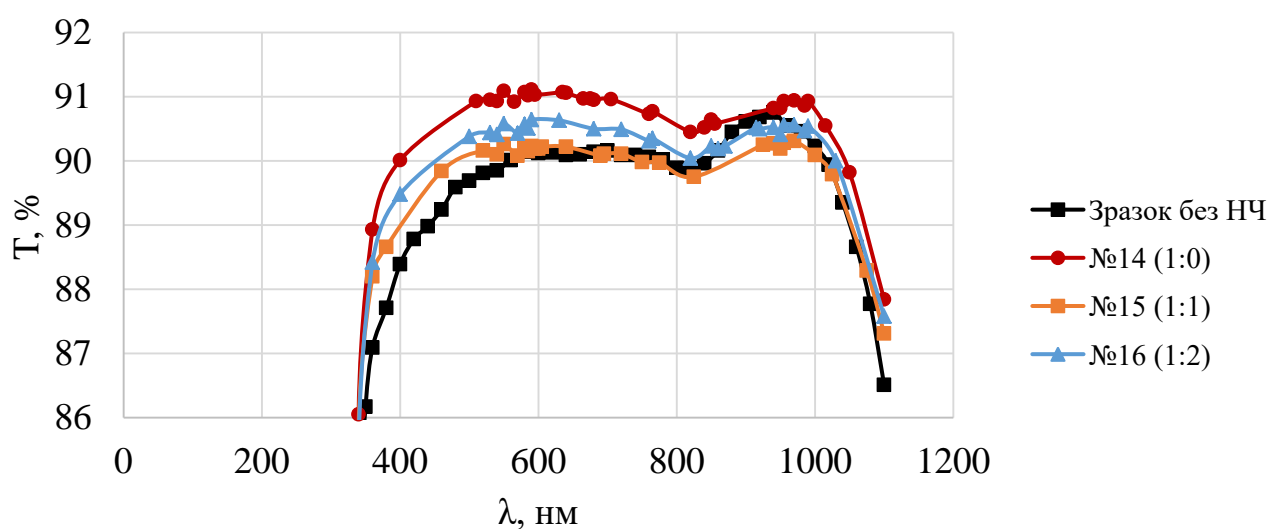
б)



в)



г)



д)

Рисунок 2.13 – Оптичні спектри пропускання зразків покривне скло/НЧ Au для розчинів №: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 5 (г), 6(д) за різної концентрації розчинів

На рис. 2.13, б наведено графіки прозорості зразків з наночастинками, осадженими з розчину №2. З наведених графіків видно, що по мірі розбавлення вихідного розчину наночастинок зростає прозорість зразків скло/наночастинок золота. Так, в УФ, видимому та ІЧ діапазонах при використанні нерозбавленого розчину (з концентрацією 450 мг/дм^3) коефіцієнт прозорості падає на 13,5, 15,7 та 20,8 % відповідно, відносно зразку без наночастинок. При розбавленні розчину та, відповідно, зменшенні концентрації наночастинок, прозорість розчину поступово

зростає (табл.2.9). При концентрації в 150 мг/дм^3 прозорість зразків покривне скло/НЧ Au майже співпадає зі спектром прозорості чистого скла у видимому та ІЧ діапазоні (відмінність у прозорості не перевищує 1%), та, навіть, дещо перевищує це значення у УФ діапазоні (рис. 2.13,б). Отже, з точки зору мінімального затінення поверхні ФЕП оптимальною для розчину 2 є концентрація 150 мг/дм^3 .

Одержані результати узгоджуються зі структурними дослідженнями СЕМ, наведеними на рис. 2.3,а,б. Так, для нерозбавленого розчину НЧ на поверхні кремнієвої пластини формуються крупні агломерати, що значно затіняють поверхню і зменшення у коефіцієнті прозорості зразків становить 13-20%, а при розбавленні у пропорції 1:2 ці агломерати зникають і коефіцієнт прозорості зразків із НЧ відрізняється від цього ж показника для зразків без НЧ на величину, меншу 1%.

На спектрах прозорості для розчину 2 в розбавленому вигляді в околі довжини хвилі 540 нм спостерігається невеликий мінімум прозорості, що зазвичай пов'язують з ЛППР [10, 21, 39]. При цьому цей мінімум для концентрованого розчину відсутній (рис.2.13, б).

На рис. 2.13, в наведено графіки прозорості зразків з наночастинками, осадженими з розчину №3. З наведених графіків видно, що по мірі розбавлення вихідного розчину наночастинок зростає прозорість зразків скло/наночастинки золота. Так, в УФ, видимому та ІЧ діапазонах при використанні нерозбавленого розчину (з концентрацією 400 мг/дм^3) коефіцієнт прозорості падає на 0,3, 1,3 та 1,6 % відповідно, відносно зразку без наночастинок. При розбавленні розчину та, відповідно, зменшенні концентрації наночастинок, прозорість розчину поступово зростає (табл.2.9). При концентрації в $133,3 \text{ мг/дм}^3$ прозорість зразків покривне скло/НЧ Au майже співпадає зі спектром прозорості чистого скла у видимому та ІЧ діапазоні (відмінність у прозорості не перевищує 1%), та, навіть, дещо перевищує це значення у УФ діапазоні (рис. 2.13,в). Отже, з точки зору мінімального затінення поверхні ФЕП оптимальною для розчину 3 є концентрація $133,3 \text{ мг/дм}^3$.

На спектрах пропускання для розчину 3 спостерігається 2 мінімуми прозорості, що зазвичай пов'язують з ЛППР [10, 21, 39]: в околі довжин хвиль 540 та 570 нм. Наявність 2 мінімумів може бути обумовлена наявністю у розчині НЧ різної форми – трикутні призми, палички та сфери. Оскільки у двох попередніх розчинах (1 та 2), що містять лише трикутні призми, спостерігається мінімум прозорості на 540 нм, то очевидно поява додаткового мінімуму для розчину 3 пов'язана з наявністю у розчинів НЧ у вигляді паличок та сфер. Причому останніх у розчині мабуть було більше, оскільки на спектрах чітко прослідковується для цього мінімуму (570 нм) залежність від розбавлення розчину (рис.2.13, в).

Взагалі, якщо порівняти 3 розчини з анізотропними НЧ між собою (1, 2 та 3) з точки зору переваги використання для ФЕП, то оптимальним варіантом є розчин 3 у розбавленому вигляді у пропорції 1:2, оскільки прозорість таких структур не гірша, а в деяких діапазонах є кращою, ніж прозорість самої підкладки. Тобто використання НЧ у вигляді суміші трикутних призм, сфер та паличок є більш ефективним, ніж у вигляді лише трикутних призм.

На рис. 2.13, г наведено графіки прозорості зразків з наночастинками, осадженими з розчину №5. З наведених графіків видно, що за будь-якої з 3 використаних у роботі концентрацій розчину НЧ прозорість зразків скло/наночастинки золота є вищою, ніж чистого скла. Так, в УФ, видимому та ІЧ діапазонах при використанні нерозбавленого розчину (з концентрацією 100 мг/дм³) коефіцієнт прозорості зростає на 2,7, 1,5 та 0,8 % відповідно, відносно зразку без наночастинок (табл.2.9). При концентрації в 33,3 мг/дм³ прозорість зразків покривне скло/НЧ Au ще додатково зростає на 0,2-0,3% у видимому та ІЧ діапазоні, а в УФ діапазоні залишається такою ж (рис. 2.13,г). Отже, з точки зору мінімального затінення поверхні ФЕП оптимальною для розчину 5 є концентрація 33,3 мг/дм³.

На спектрах пропускання для розчину 5 не спостерігається мінімумів прозорості, що зазвичай пов'язують з ЛППР [10, 21, 39], що може бути обумовлено низькою концентрацією НЧ та відносно невеликим розміром наносфер.

На рис. 2.13, д наведено графіки прозорості зразків з наночастинками, осадженими з розчину №6. З наведених графіків видно, що при використанні концентрованого та сильно розбавленого розчину НЧ прозорість зразків скло/наночастинки золота є вищою, аніж чистого скла, однак для проміжної пропорції розбавлення (1:1) величина прозорості скла та скла з НЧ майже співпадає (відмінність <1%). Така тенденція може бути пояснена тим, що для даного розчину по мірі розбавлення розчину прозорість зразків падала. Так, в УФ, видимому та ІЧ діапазонах при використанні нерозбавленого розчину (з концентрацією 100 мг/дм³) коефіцієнт прозорості зростає на 1,6, 0,9 та 0,2 % відповідно, відносно зразку без наночастинок (табл.2.9). Отже, з точки зору мінімального затінення поверхні ФЕП оптимальною для розчину 6 є концентрація 100 мг/дм³.

На спектрах пропускання для розчину 6 спостерігається 2 мінімуми прозорості, що зазвичай пов'язують з ЛППР [10, 21, 39]: в околі довжин хвиль 540 та 570 нм. Більш чітким є мінімум на довжині хвилі 570 нм, що пов'язаний із наявністю наносфер. Поява мінімуму на довжині хвилі 540 нм можливо пов'язана із утворенням на поверхні скупчень агломератів складної форми, що впливає із структурних досліджень за допомогою СЕМ (рис.2.3, в,г).

Якщо порівняти 5 використаних у роботі розчинів, то можна бачити, що максимальну прозорість зразкам скло/НЧ Au забезпечує розчин 5 з розбавленням у пропорції 1:2 (на рівні 91%), що в середньому по діапазону становить на 2 % більше, аніж прозорість самого чистого скла.

Далі в роботі досліджувались оптичні спектри прозорості для зразків типу покривне скло/ α -Si/НЧ Au з тим, щоб встановити особливості цих спектрів за наявності кремнієвої плівки, на яку в реальних умовах будуть осаджуватись НЧ у ФЕП при осадженні НЧ всередину приладу.

Перш за все, слід відмітити, що наявність тонкої кремнієвої плівки товщиною близько 100 нм спричиняє сильне поглинання падаючого випромінювання у всьому діапазоні довжин хвиль. Так, в середньому зразки з кремнієвою плівкою пропускали в УФ діапазоні лише 10-20% падаючого

випромінювання, у видимому діапазоні – 20 – 50%, в ІЧ діапазоні – 70 – 80 %. Тому на даних оптичних спектрах пропускання відсутні мінімуми пропускання, пов'язані з ЛППР.

Вплив двох концентрацій НЧ (вихідна та розбавлена у пропорції 1:2) для кожного розчину на величину прозорості таких структур наведено у табл.2.10. Для більшості розчинів спостерігається незначна залежність спектрів пропускання кремнієвої плівки від осадження НЧ на її поверхню. Лише для розчину 3 відмінність у коефіцієнтах прозорості досягає 10-12%, що викликано, очевидно, інтенсивним поглинанням в околі ППР, бо величина затінення цими НЧ не перевищує кількох відсотків.

Таблиця 2. 10 – Оптична прозорість зразків типу покривне скло/ α -Si/НЧ Au

| № розчину | Концентрація НЧ, мг/дм ³ | № зразку | $T_{\lambda} = 400$ нм, % до / після осадження | $T_{\lambda} = 600$ нм, % до / після осадження | $T_{\lambda} = 900$ нм, % до / після осадження |
|-----------|-------------------------------------|-----------|---|---|---|
| 1 | 400 | 35 | 13,82 / 14,22 | 40,62 / 41,11 | 69,02 / 69,32 |
| 1 | 133,3 | 36 | 23,64 / 22,52 | 62,48 / 60,27 | 84,64 / 81,83 |
| 2 | 450 | 37 | 0,0 / 0,0 | 9,63 / 8,64 | 36,1 / 29,71 |
| 2 | 150 | 38 | 0,0 / 0,0 | 9,27 / 8,61 | 37,21 / 31,77 |
| 3 | 400 | 39 | 10,41 / 8,34 | 34,86 / 27,50 | 69,02 / 57,39 |
| 3 | 133,3 | 40 | 15,40 / 10,50 | 39,77 / 29,61 | 63,10 / 48,75 |
| 5 | 100 | 41 | 0,0 / 0,0 | 14,54 / 14,08 | 77,20 / 77,44 |
| 5 | 33,3 | 42 | 4,21 / 4,13 | 20,19 / 20,45 | 40,38 / 40,00 |
| 6 | 100 | 43 | 23,26 / 23,42 | 63,10 / 61,45 | 85,69 / 82,53 |
| 6 | 33,3 | 44 | 18,52 / 19,89 | 53,23 / 54,45 | 77,24 / 78,38 |

Далі в роботі досліджувались оптичні спектри прозорості для зразків типу предметне скло/ІТО/НЧ Au з тим, щоб встановити особливості цих спектрів за наявності плівки ІТО, на яку в реальних умовах будуть осаджуватись НЧ у ФЕП при осадженні НЧ зверху приладу. Для дослідження в роботі були обрані розчини НЧ з розбавленням у пропорції 2:1, що забезпечують мінімальне затінення поверхні ФЕП. Вплив наявності НЧ, осаджених з різних розчинів, на прозорість скляних підкладок з шаром ІТО продемонстровано на рис.2.14 та у табл. 2.11. Для

кожного розчину було осаджено НЧ на дві однакові підкладки скло/ІТО для того, щоб на наступному технологічному етапі на одну з них нанести шар ІТО, а на іншу шар MoO_3 .

Як видно з наведених у табл. 2.11 даних по величині прозорості, відмінність між двома зразками, на які осаджувались НЧ з одного і того ж розчину, для більшості розчинів лежить в межах 0,2-0,3%, що свідчить про непогану відтворюваність експерименту.

Таблиця 2. 11 – Оптична прозорість зразків типу предметне скло/ІТО/НЧ Au

| № розчину | Концентрація НЧ, мг/дм^3 | № зразку | $T_\lambda = 400 \text{ нм, \%}$ | $T_\lambda = 600 \text{ нм, \%}$ | $T_\lambda = 900 \text{ нм, \%}$ |
|-----------|-----------------------------------|-----------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 133,3 | 22 | 72,24 | 86,19 | 80,87 |
| 1 | 133,3 | 23 | 72,59 | 86,52 | 81,21 |
| 2 | 150 | 27 | 73,03 | 87,17 | 82,12 |
| 2 | 150 | 28 | 73,40 | 87,32 | 82,28 |
| 3 | 133,3 | 20 | 70,48 | 82,77 | 78,52 |
| 3 | 133,3 | 25 | 72,19 | 85,07 | 80,35 |
| 5 | 33,3 | 24 | 71,30 | 84,49 | 79,47 |
| 5 | 33,3 | 30 | 71,22 | 84,34 | 79,35 |
| 6 | 33,3 | 21 | 73,28 | 87,24 | 82,30 |
| 6 | 33,3 | 31 | 73,41 | 87,54 | 82,44 |
| – | Без НЧ | 29 | 74,25 | 87,89 | 82,74 |

Вплив різних розчинів на оптичні спектри пропускання зразків предметне скло/ІТО/НЧ Au проілюстрований на рис.2.14. До особливостей цих спектрів слід віднести наступні закономірності. По-перше, на цих спектрах, як і на оптичних спектрах зразків покривне скло/ α -Si/НЧ Au, виділити пік від ЛППР неможливо, оскільки матеріал ІТО поглинає ці довжини хвиль. Теоретично пік ЛППР для зразків типу предметне скло/ІТО/НЧ Au має спостерігатись на тій же ж довжині хвилі, що і пік ЛППР для зразків типу покривне скло/НЧ Au [38]. Це обумовлено відносно малою площею контактів НЧ з матеріалом нижнього шару. При цьому

матеріал верхнього шару здійснює визначний вплив на положення ЛППР, бо саме цей матеріал вважається оточуючим середовищем, відносну діелектричну проникність якого треба враховувати.

По-друге, прозорість була максимальною на зразку, що не містить НЧ, а при осадженні останніх на підкладку скло/ІТО прозорість була меншою. Загальний перепад в коефіцієнті пропускання для використаних в роботі зразків становить 5 – 6%. По-третє, максимальною прозорістю характеризуються зразки з НЧ, осадженими з розчинів 2 та 6, а мінімальну прозорість мають зразки, що виготовлялись із розчинів 3 та 5.

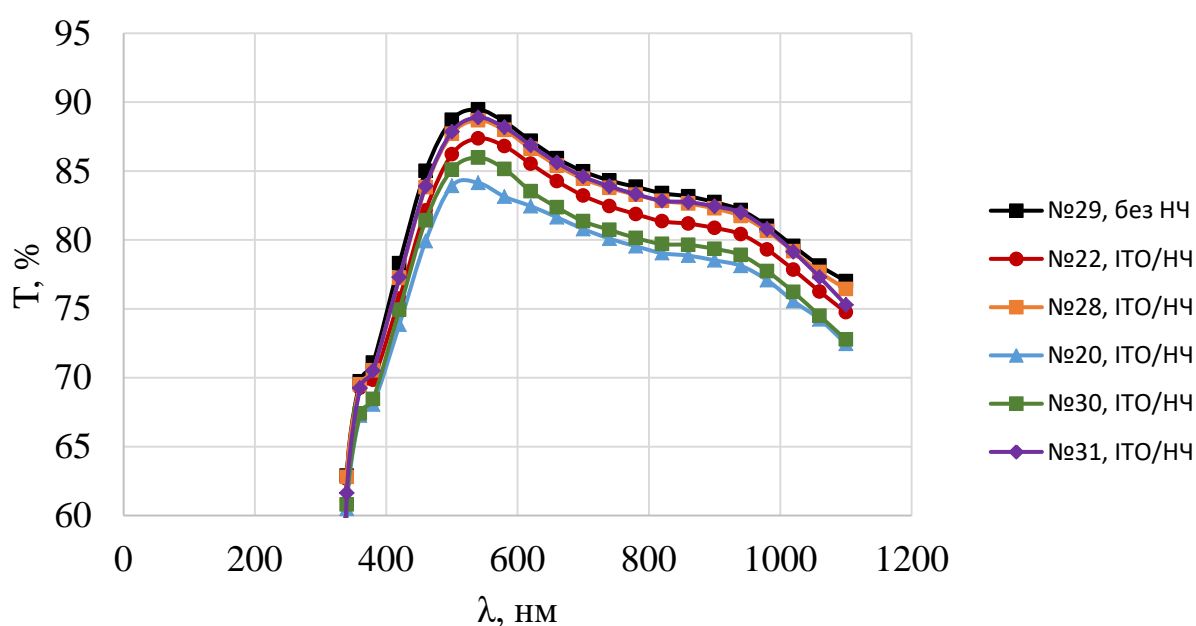


Рисунок 2.14 – Оптичні спектри пропускання зразків предметне скло/ІТО/НЧ Au для різних розчинів, розбавлених дистильованою водою у співвідношенні 1:2

Крім того, в роботі досліджувались оптичні спектри прозорості для зразків типу предметне скло/ІТО/НЧ Au, предметне скло/ІТО/НЧ Au/ІТО та предметне скло/ІТО/НЧ Au/MoO₃ з тим, щоб встановити вплив оточуючого матеріального середовища на положення піку локалізованого плазмон-поляритонного резонансу наночастинок, оточених повітрям, ІТО та MoO₃.

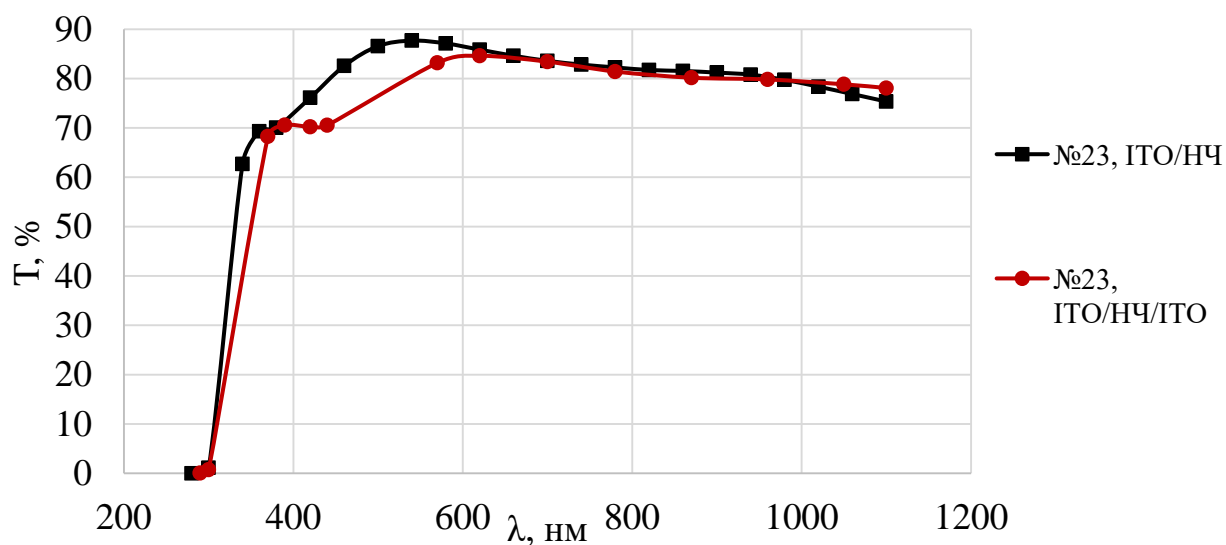
Таблиця 2.12 – Оптична прозорість зразків типу предметне скло/ІТО/НЧ Au/ІТО
та предметне скло/ІТО/НЧ Au/MoO₃

| № розчину | Концентрація НЧ, мг/дм ³ | № зразку | T _λ = 400 нм, % | T _λ = 600 нм, % | T _λ = 900 нм, % |
|---|-------------------------------------|-----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| предметне скло/ІТО/НЧ Au/ІТО | | | | | |
| 1 | 133,3 | 23 | 70,47 | 84,12 | 80,08 |
| 2 | 150 | 27 | 70,42 | 84,23 | 80,43 |
| 3 | 133,3 | 25 | 70,74 | 83,42 | 79,78 |
| 5 | 33,3 | 24 | 69,19 | 83,19 | 78,76 |
| 6 | 33,3 | 21 | 71,18 | 84,58 | 81,08 |
| предметне скло/ІТО/НЧ Au/MoO₃ | | | | | |
| 1 | 133,3 | 22 | 50,11 | 52,99 | 50,35 |
| 2 | 150 | 28 | 49,90 | 54,15 | 50,66 |
| 3 | 133,3 | 20 | 46,78 | 48,71 | 45,46 |
| 5 | 33,3 | 30 | 47,96 | 48,47 | 44,89 |
| 6 | 33,3 | 31 | 60,18 | 66,11 | 59,93 |

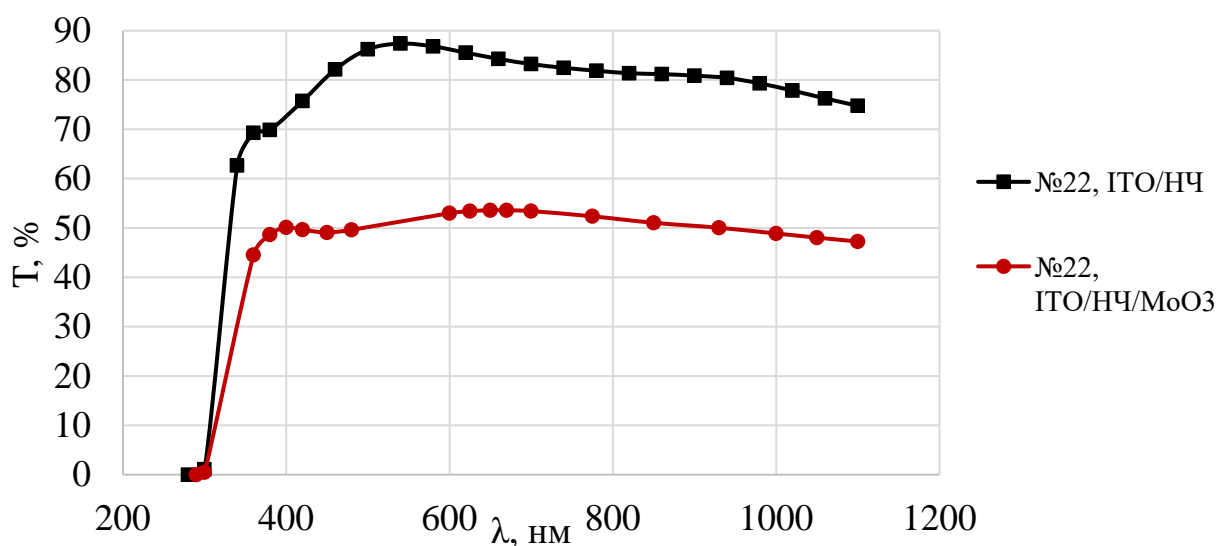
Однак на основі оптичних спектрів пропускання зробити це не вдалося, оскільки чіткого піку ЛППР на цих спектрах зафіксовано не було. Теоретично осадження на поверхню НЧ покривної плівки призводить до зсуву піку ППР у червону область спектру, величина якого визначається відносною діелектричною проникністю оточуючого матеріалу наночастинки [38]. На наведених на рис.2.15 спектрах оптичної прозорості спостерігається зсув кривої у червону область, як при нанесенні ІТО, так і оксиду молібдену. Майже однакова величина зсуву характеристик говорить про те, що відносна діелектрична проникність цих матеріалів є майже однаковою.

Вплив верхнього покривного матеріалу на прозорість структур, що містить НЧ, наведено у табл.2.12 та на рис.2.15. Типові криві прозорості зразків предметне скло/ІТО/НЧAu/ІТО та предметне скло/ІТО/НЧAu/MoO₃ наведені на рис.2.15, звідки видно, що осадження верхнього шару ІТО призвело до зменшення загальної прозорості всіх структур у видимому діапазоні на 5 – 10%, а шару

оксиду молібдену – на 20 – 30 % у всьому досліджуваному діапазоні електромагнітних хвиль.



а)



б)

Рисунок 2.15 – Оптичні спектри пропускання зразків предметне скло/ІТО/НЧ Au/ІТО (а) та предметне скло/ІТО/НЧ Au/MoO₃ (б) для розчин 1, розбавленому дистильованою водою у співвідношенні 1:2

Падіння прозорості в обох випадках обумовлене додатковим поглинанням електромагнітного випромінювання верхнім осадженим шаром.

2.4. Вивчення впливу наночастинок благородних металів на оптичні показники прозорих структур

В роботі вивчались оптичні показники прозорих структур з НЧ, умови синтезу яких наведені у підрозділі 2.3.1 та у табл.2.8. Мета проведеного дослідження – встановити вплив НЧ на оптичні показники прозорих структур типу предметне скло/ІТО/НЧ Au/ІТО та предметне скло/ІТО/НЧ Au/MoO₃.

Для цього використовувався багатокутовий спектральний еліпсометр SE-2000 фірми "SemiLab". Спектральна область вимірювань була 0.6 – 5 еВ, кути вимірів 50° для скляної підкладка та 60, 65, 70° – плівкової структури. Діаметр світлового променя ~0.4 мм.

Для одержаних структур на основі еліпсометричних вимірювань були розраховані дійсна та уявна частина комплексного показника заломлення і їх залежність від енергії фотону наведено на рис. 2.16. Як відомо, дійсна частина комплексного показника заломлення представляє собою власне показник заломлення, а уявна частина – коефіцієнт екстинкції.

Коефіцієнт екстинкції називають ще коефіцієнтом ослаблення падаючої електромагнітної хвилі. Коли частота падаючого світла наближається до певної частоти (резонансної частоти), то різко зростає послаблення світла НЧ, що носить назву явища локалізованого ЛППР. Даний ефект особливо різко проявляється для НЧ металів, в яких на резонансній частоті дійсна частина комплексної діелектричної проникності є від'ємною і великою за величиною, а уявна частина при цьому – малою. До таких металів належать золото та срібло, тому ці метали активно використовуються в плазмонних приладах.

Отже, наявність ЛППР свідчать піки на спектральних залежностях коефіцієнту екстинкції. При чому розмір та форма наночастинок, а також наявність їх агломерацій викликають значний зсув цих залежностей у спектральному діапазоні.

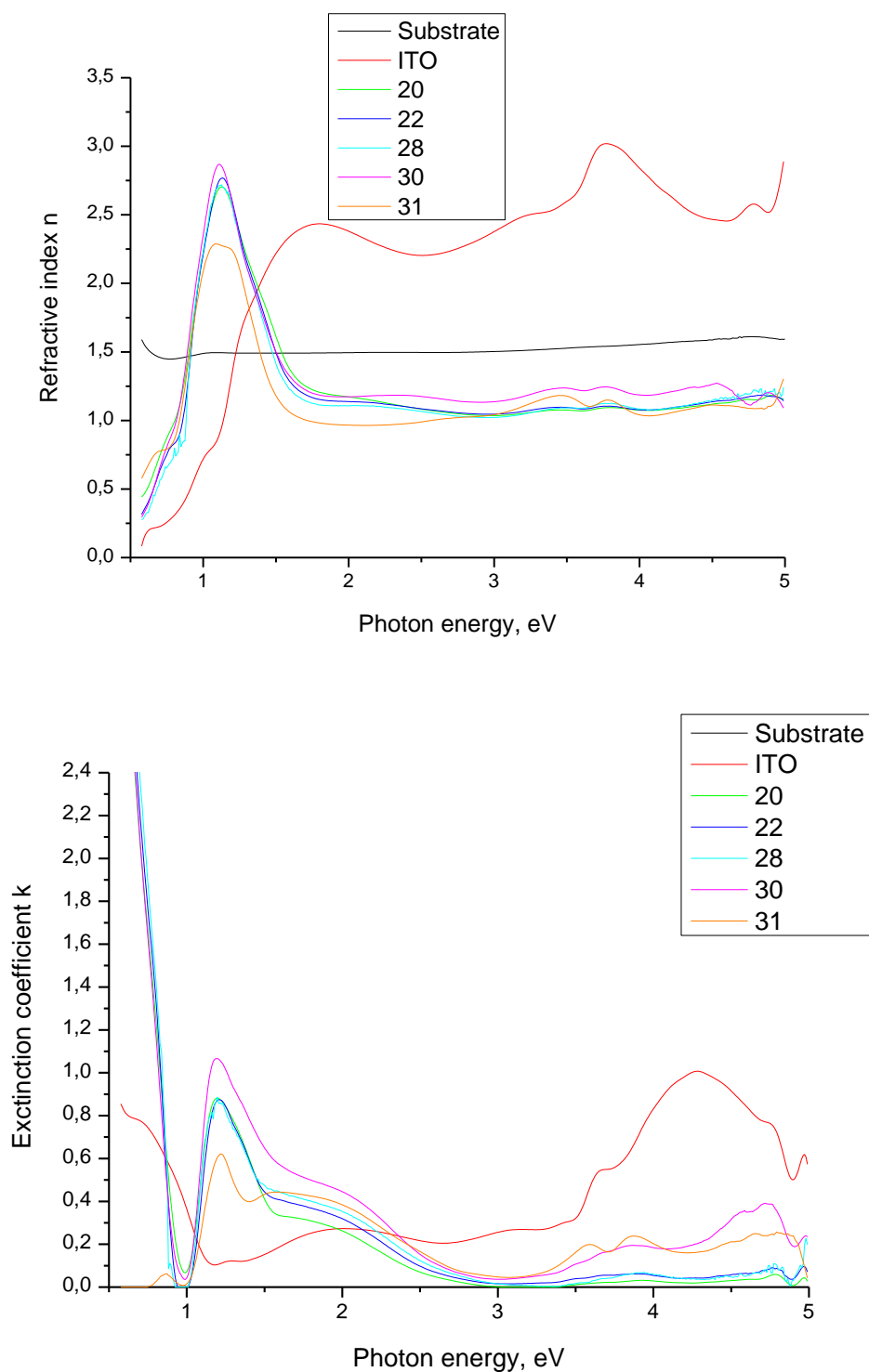


Рисунок 2.16 – Спектральні залежності показника заломлення (а) та коефіцієнту екстинкції (б) для прозорих структур типу предметне скло/ІТО/НЧ Au/MoO₃

З наведених на рис.2.16 графіків видно, що наявність НЧ золота у складі прозорої структури типу предметне скло/ІТО/НЧ Au/MoO₃ призводить до появи чіткого піку на 980 нм спектральної залежності коефіцієнта екстинкції, що

однозначно свідчить про ефект ЛППР. Особливо, якщо прийняти до уваги, що на цій же довжині хвилі (близько 980 нм) для структури без НЧ спостерігається мінімум. Тому спостережуваний пік не обумовлений впливом підкладки і однозначно пов'язаний з ЛППР.

Зі спектрів пропускання, наведених у підрозділі 2.3, було показано, що пік ЛППР для прозорих структур, що містять НЧ золота, однак не вкриті верхнім шаром, знаходиться в межах 540 – 570 нм. При нанесенні зверху на НЧ шару оксиду молібдену спостерігається “червоний зсув” спектральних характеристик, що в цілому узгоджується із теорією ЛППР.

Для структур типу предметне скло/ІТО/НЧ Au/ІТО були отримані схожі залежності. Положення максимуму не змінилось, що, очевидно, пов'язано із практично однаковим показником заломлення плівок ІТО та оксиду молібдену.

Крім того, в роботі було встановлено вплив технологічних умов осадження НЧ золота на спектральні залежності показника заломлення (рис.2.16, а) та коефіцієнту екстинкції (рис.2.16, б). Так, було показано, що для сферичних НЧ мінімальне послаблення світла в околі резонансу спостерігається для розчину 6 (зразок 31), а максимальне для розчину 5 (зразок 30). Отже, для сферичних НЧ золота розміром 120 нм ефект ЛППР проявляється більше, ніж для НЧ розміром 147 нм. Для анізотропних НЧ золота послаблення світла в околі резонансу не залежить від їх розміру і за величиною послаблення світла для цих НЧ знаходиться посередині між цим значенням для сферичних НЧ більшого і меншого розміру. Очевидно, результати досліджень для ЛППР слід враховувати при розробці фотоелектричних приладів на плазмонному ефекті.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ВВЕДЕННЯ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА ТА СРІБЛА ДО СКЛАДУ КРЕМНІЄВОГО ФЕП

3.1. Вивчення впливу наночастинок благородних металів на фотоелектричні характеристики ФЕП при осадженні зверху на прилад

3.1.1. Підготовка експериментальних зразків для вимірювання фотоелектричних характеристик. Для проведення дослідження впливу наночастинок благородних металів на фотоелектричні характеристики використовувались гетероструктурні ФЕП (рис. 3.1). Вказані зразки представляють собою кремнієву підкладку з нанесеною нанокристалічною кремнієвою плівкою та металевою контактною сіткою Ti/Ag. На поверхні ФЕП також було нанесене антивідбивальне покриття ІТО, що захищатиме поверхню Si від можливої дифузії Au всередину приладу [40].

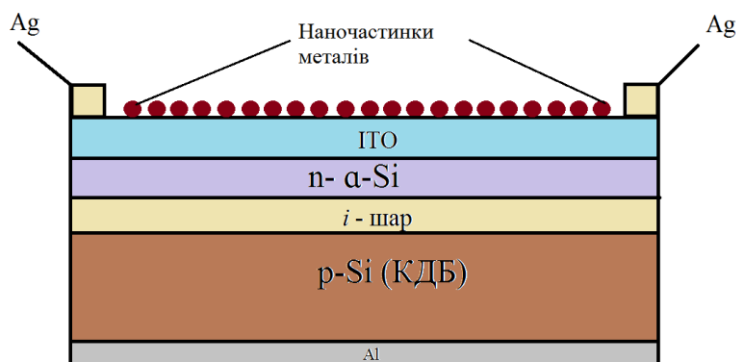


Рисунок 3.1 – Структура кремнієвих гетероструктурних ФЕП з осадженими НЧ зверху на прилад

Тонкі кремнієві плівки електронного та власного типу провідності були синтезовані методом іонно-променевого розпилення. Технологічні режими синтезу кремнієвих плівок були наступними: температура осадження 125...200°C, час осадження 0,5...10 хв, напруга зміщення 2,5...6 кВ, струм джерела 50...100 мА, тиск в камері 10^{-6} мм.рт.ст.. Увесь процес синтезу плівок перебігав в атмосфері аргону з 6% розчиненням силаном. Після нанесення плівки відпалювались протягом 10 хв в атмосфері аргону з 12% розчиненням водню. В

якості підкладок використовувалися кремнієві пластини КДБ-10 з орієнтацією (111) та КДБ-1 з орієнтацією (100) для одержання зразків текстурованих гетероструктурних сонячних елементів. Розмір підкладок був близько 2*2см. На синтезовані гетеропереходи наносилось просвітлююче покриття на основі ІТО методом ВЧ магнетронного розпилення (товщина 80-100 нм). Фронтальна контактна сітка Ti/Ag формувалась методом зворотної фотолітографії, суцільний тильний контакт Al наносився методом електронно-променевого випаровування.

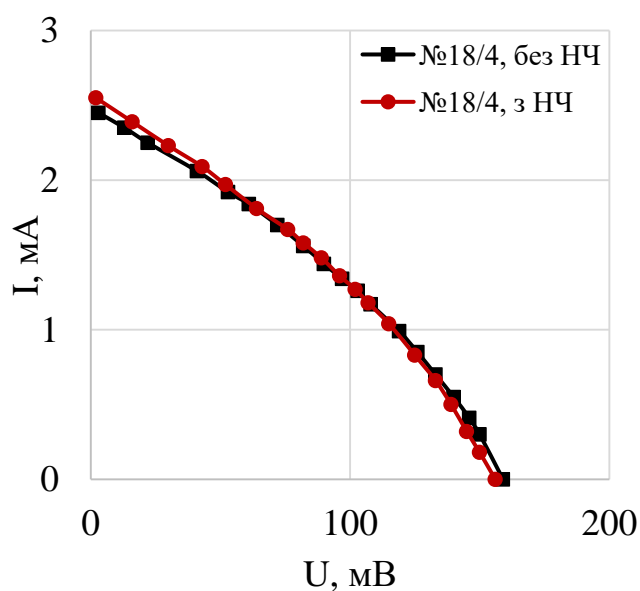
Метою проведення досліджень була необхідність встановлення оптимальної концентрації наночастинок в розчині для отримання максимального приросту фотоелектричних характеристик приладу. Перед осадженням проводилось вимірювання фотоелектричних характеристик зразків, після чого вони занурювались в один із концентрованих або розбавлених в пропорції 1:2 розчинів наночастинок, опис яких наведено в табл. 2.1. Занурення проводилось протягом 10 хв, після чого проводилось висушування зразку в печі за температури ~ 60 °C до повного висихання зразку (~ 5 хв). Далі для зразків проводилось додаткове вимірювання фотоелектричних характеристик для порівняння з попереднім вимірюванням та визначенням впливу наночастинок золота на зміну характеристик.

3.1.2. Результати вимірювання та аналіз фотоелектричних характеристик експериментальних зразків. Проведені вимірювання продемонстрували, що осадження наночастинок золота дрібного розміру, які містились в розчині 1, не впливають на характеристики сонячних елементів (табл.3.1). Осадження наночастинок золота середнього та крупного розміру, що містились у розчинах 2 та 3, призвело до змін характеристик приладів. Відтак, для зразків 50-1 та 23/2, на які осадження проводилось з розбавленого розчину, спостерігається зменшення як U_{pk} – на 1,5%, так і зменшення I_{kz} – до 9,7%. При використанні концентрованих розчинів спостерігаються кращі результати (рис. 3.2) – струм короткого замикання зростає на 4,1% (зразок 18-4) та 7,5% (зразок 20-4) для розчинів 2 та 3 відповідно. Напруга розімкнутого кола практично не зазнає змін, проте чітка закономірність відсутня – для зразку 18-4 (розчин 2) зафіксоване

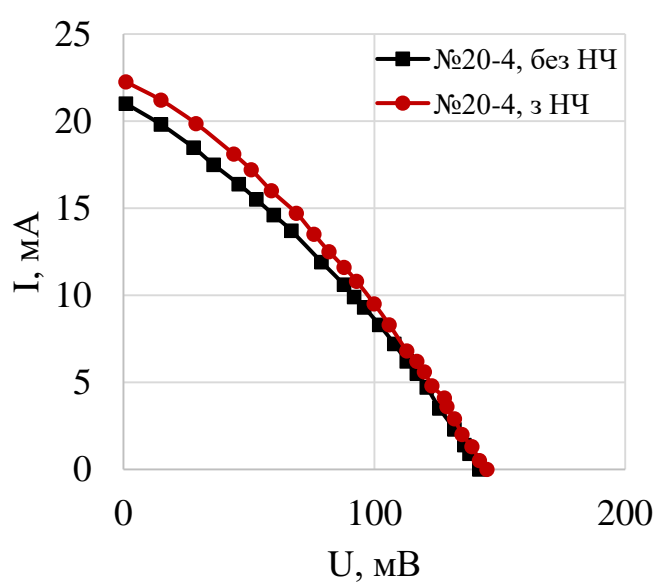
падіння на 1,2%, а для зразку 20-4 (розчин 3) – зростання на 2,1%. Всі результати зведено до табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Фотоелектричні характеристики сонячних елементів з наночастинками золота, осадженими на поверхню приладу

| № зразку | № розчину | Концентрація НЧ, мг/дм ³ | До нанесення розчину | | Після нанесення розчину | | Відносна зміна | |
|----------|-----------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| | | | $I_{\text{КЗ}}$, мА | $U_{\text{рк}}$, мВ | $I_{\text{КЗ}}$, мА | $U_{\text{рк}}$, мВ | $I_{\text{КЗ}}$, % | $U_{\text{рк}}$, % |
| 50-5 | 1 | 400 | 1,8 | 226 | 1,8 | 226 | 0 | 0 |
| 52-2 | 1 | 133,3 | 1,89 | 124 | 1,9 | 124 | +0,53 | 0 |
| 18-4 | 2 | 450 | 2,45 | 159 | 2,55 | 156 | +4,1 | -1,2 |
| 50-1 | 2 | 150 | 2,1 | 134 | 2,05 | 132 | -2,35 | -1,5 |
| 20-4 | 3 | 400 | 18,47 | 142 | 19,85 | 145 | +7,5 | +2,1 |
| 23/2 | 3 | 133,3 | 7,2 | 136 | 6,5 | 134 | -9,7 | -1,5 |
| 50-2 | 5 | 100 | 1,47 | 133 | 1,45 | 125 | -1,35 | -6,0 |
| 52-5 | 5 | 33,3 | 1,42 | 191 | 1,5 | 198 | +5,7 | +3,7 |
| 51-6 | 6 | 100 | 1,37 | 134 | 1,3 | 133 | -5,0 | -0,74 |
| 51-5 | 6 | 33,3 | 1,4 | 184 | 1,42 | 182 | +1,45 | -1,09 |



а)



б)

Рисунок 3.2 – Навантажувальні ВАХ зразків 18/4 (а) та 20-4 (б) до та після нанесення наночастинок золота із розчину №2 та №3 відповідно

Оптимальними технологічними умовами введення НЧ анізотропної форми до складу ФЕП у конфігурації “зверху на прилад”, що забезпечують максимальний приріст як струму короткого замикання (на 7,5%), так і напруги розімкнутого кола (на 2,1%), є наступні: розчин №3, що містить НЧ проміжного розміру із ряду крупності, у концентрації 400 мг/дм³.

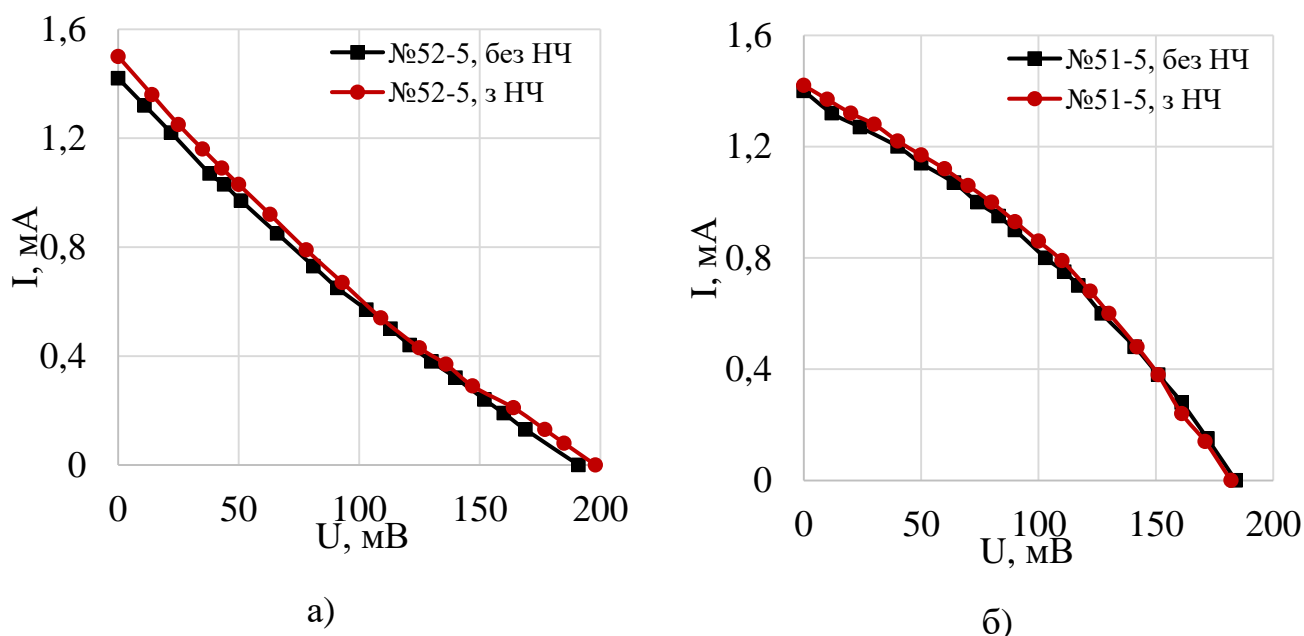


Рисунок 3.3 – Навантажувальні ВАХ зразків 52-5 (а) та 51-5 (б) до та після нанесення наночастинок золота із розчину №5 та №6 відповідно

Для розчинів 5 та 6 використання концентрованих розчинів призводить до погіршення характеристик ФЕП після осадження наночастинок. Зниження $I_{кз}$ складає 1,35 та 5% для зразків 50-2 (розчин 5) та 51-6 (розчин 6), а $U_{рк}$ спадає на 6 та 0,74% відповідно. Для зразку 52-5 (рис. 3.3, а) з наночастинками золота, осадженими з розбавленого розчину 5 зафіксоване однозначне покращення характеристик. Струм короткого замикання зріс на 5,7%, а напруга розімкнутого кола на – 3,7%. Зразок 51-5 (рис. 3.3, б), занурення якого проводилось в розбавлений розчин 6, продемонстрував приріст $I_{кз}$ на 1,45% та падіння $U_{рк}$ на 1,09%. Результати вимірювань занесено до табл. 3.1.

Оптимальними технологічними умовами введення НЧ ізотропної форми до складу ФЕП у конфігурації “зверху на прилад”, що забезпечують максимальний приріст як струму короткого замикання (на 5,7%), так і напруги розімкнутого кола

(на 3,7%), є наступні: розчин №5, що містить НЧ розміру 120нм, у концентрації 33,3 мг/дм³.

Таким чином, для НЧ анізотропної форми (трикутні призми, палички), що були використані у роботі, для покращення фотоелектричних характеристик оптимальним було використання концентрованих вихідних розчинів, а для НЧ ізотропної форми (сфери) – розбавлених вихідних розчинів у співвідношенні 1:2.

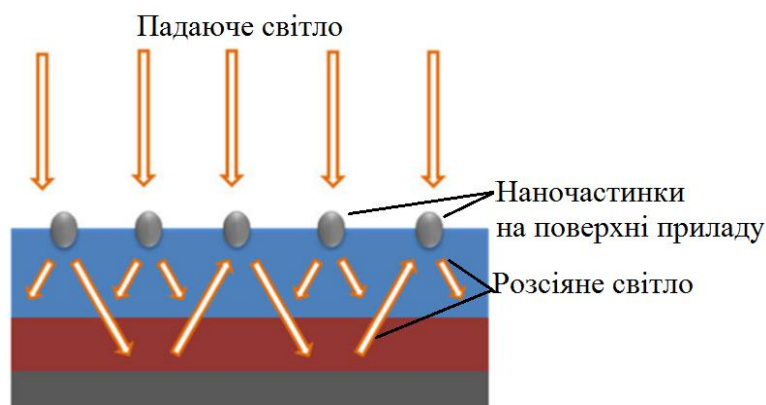


Рисунок 3.4 – Схематичне зображення розсіювання падаючого світла в структуру приладу завдяки наночастинкам [16]

При осадженні наночастинок на поверхню приладу відбувається розсіювання падаючого світла у внутрішній поглинальний шар ФЕП (рис. 3.4). Відомим механізмом впливу є розсіювання на локалізованих поверхневих плазмонах. Металеві наночастинки, вбудовані в діелектричний матеріал можуть створювати сильне розсіювання на певній довжині хвилі через локалізовані поверхневі плаزمони. При збудженні падаючим світлом, рух електронів призводить до поляризації зарядів, близьких до резонансної частоти, і падаюче світло, в області цього резонансу, або поглинається, або розсіюється. Збільшення фотоструму в сонячному елементі може бути пояснено цим механізмом розсіювання. Також, важливо зазначити, що для появи розсіювання світла ефективний переріз розсіювання має бути набагато більшим за ефективний переріз поглинання [4, 5, 16].

3.2. Вивчення впливу наночастинок благородних металів на фотоелектричні характеристики ФЕП при введенні всередину приладу

3.2.1. Підготовка експериментальних зразків для вимірювання фотоелектричних характеристик. Пластини зі структурою $p^+/n/n^+$ та $n^+/p/p^+$ були нарізані на зразки приблизно однакового розміру (10 – 17 мм в довжину та 11 – 22 мм в ширину). Зразки не мали нанесеного фронтального контакту та ІТО, а до тильного контакту Ti/Ni були припаяні виводи для проведення експерименту.

Для очищення фронтальної поверхні зразків перед осадженням НЧ здійснювалась обробка її спиртом та ацетоном. З метою захисту металу тильного контакту в процесі осадження НЧ із водного розчину на нього було нанесено фоторезист, котрий після нанесення підсушувався в печі за температури 100°C протягом 15 хв. Далі відбувалось осадження наночастинок двома методами.

Перший метод передбачав проведення електроосадження НЧ під дією світла. Ілюстрація цього методу наведена на рис. 3.5. В ємність наливається розчин наночастинок золота, що заряджені додатно (розчини №1, 2, 3). На дно ємності поміщається зразок тильним контактом донизу. Металева сітка, що відіграє роль протиелектрода, розміщується навпроти структури з p - n переходом. В якості p - n структури використовується підкладка КДБ з n^+ -шаром, створеним методом дифузії. Тильний контакт p - n структури та контакт металевої сітки з'єднуються між собою і на них подається додатне зміщення.

Даний метод використовувався також для осадження наночастинок, що заряджені від'ємно (розчини № 5, 6). Схема експерименту аналогічна до попередньої (рис. 3.5), за винятком того, що в якості p - n структури використовується підкладка КЕФ з p^+ дифузійним шаром і до з'єднання p - n структури з металевою сіткою прикладається від'ємна напруга.

Метод осадження НЧ під дією світла полягає в наступному (рис. 3.5). При освітленні розчину з p - n структурою крізь сітку, в p - n переході генерується фотоЕРС. При цьому в p -області накопичується додатній заряд, а в n -області від'ємний. Для $n^+/p/p^+$ структури робочою поверхнею ФЕП є n -область, на яку

осаджуються з розчину наночастинки золота, що є додатно зарядженими. Для того, щоб спрямувати додатно заряджені наночастинки золота із розчину до поверхні ФЕП на протиелектрод подається додатне зміщення. Для $p^+/n/p^+$ структури робочою поверхнею, на яку осаджуються від'ємно заряджені наночастинки, є p -область. Для спрямування від'ємно заряджених наночастинок із розчину до поверхні ФЕП на протиелектрод подається від'ємна напруга.

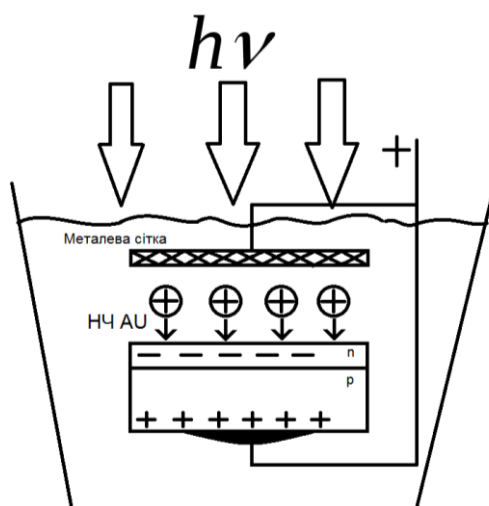


Рисунок 3.5 – Ілюстрація методу електроосадження додатно заряджених НЧ під дією світла на $n^+/p/p^+$ структури

Осадження НЧ проводилось під дією імітатора сонячного випромінювання спектру AM1,5 протягом 1 хв, після чого зразки підсушувались в печі за температури 100°C до повного висихання. Технологічна карта експериментальних зразків ФЕП, що містять НЧ золота, осадженими під дією світла наведена у табл. 3.2. Для експерименту використовувалися концентрований та розбавлений 1:2 вихідні розчини (позначені у табл.3.2 як ↑ та ↓ відповідно).

Таблиця 3.2 – Технологічна карта експериментальних зразків ФЕП, що містять НЧ золота (метод електроосадження під дією світла)

| Тип структури | Розчини наночастинок золота | | | | | | | | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|
| | №1 | | №2 | | №3 | | №5 | | №6 | |
| | Концентрація (↑ - висока, ↓ - низька) | | | | | | | | | |
| | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ |
| n ⁺ /p/p ⁺ | 11ф | 12ф | 21ф | 22ф | 31ф | 32ф | — | — | — | — |
| p ⁺ /n/n ⁺ | — | — | — | — | — | — | 51ф | — | 61ф | 62ф |

Для осадження наночастинок в даній роботі використовувався інший метод – метод електроосадження із зовнішнім джерелом живлення. Ілюстрація методу наведена на рис.3.6. В ємність наливається розчин наночастинок золота, що заряджені додатно (розчини №1, 2). Експериментальний зразок ФЕП та металева сітка, що відіграє роль проти електрода, розміщуються вертикально один навпроти одного. В якості р-n структури використовується підкладка КЕФ з p^+ -шаром, створеним методом дифузії. В даному методі р-n перехід зміщується в прямому напрямку. Для цього на тильний контакт р-n структури подається від’ємна напруга, а на контакт металевої сітки – додатна.

Даний метод використовувався також для осадження наночастинок, що заряджені від’ємно (розчини №5, 6, 7) (рис.3.6). Схема експерименту аналогічна до попередньої, за винятком того, що в якості р-n структури використовується підкладка КДБ з n^+ -шаром, а на тильний контакт подається додатна напруга, а на проти електрод – від’ємна.

Метод електроосадження із зовнішнім джерелом живлення полягає в тому, що р-n перехід зміщується в прямому напрямку, а на протиелектрод подається така напруга, щоб спрямувати НЧ із розчину до робочої поверхні ФЕП. Таким чином, для осадження додатно заряджених НЧ використовується лише структура $p^+/n/p^+$ і на протиелектрод подається додатна напруга, а для осадження від’ємно заряджених НЧ використовується лише структура $n^+/p/p^+$ і на протиелектрод подається від’ємна напруга.

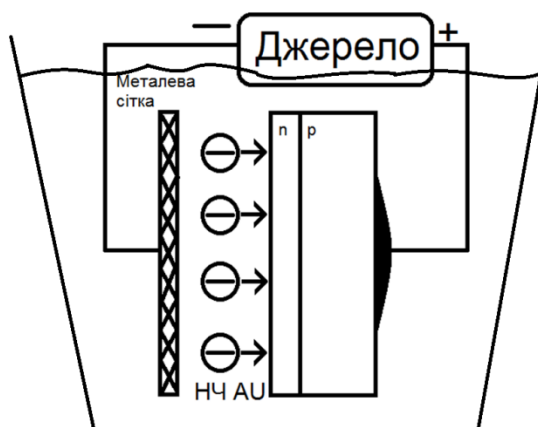


Рисунок 3.6 – Ілюстрація методу електроосадження із зовнішнім джерелом живлення від’ємно заряджених НЧ на $n^+/p/p^+$ структуру

Таблиця 3.3 – Технологічна карта експериментальних зразків ФЕП, що містять НЧ золота (метод електроосадження із зовнішнім джерелом живлення)

| Тип структури | Розчини наночастинок золота | | | | | | | | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|---|
| | №1 | | №2 | | №5 | | №6 | | №7 | |
| | Концентрація (↑ - висока, ↓ - низька) | | | | | | | | | |
| | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ |
| n ⁺ /p/p ⁺ | — | — | — | — | 51 | 52 | 61 | 62 | 71 | — |
| p ⁺ /n/n ⁺ | 11 | 12 | 21 | 22 | — | — | — | — | — | — |

Електроосадження проводилось за напруги в 10 В та при струмі в 13 мА. Час осадження НЧ 2 хв. Далі зразки підсушувались за температури в 50-60°C до повного висихання. Технологічна карта експериментальних зразків ФЕП, що містять НЧ золота, осадженими методом електроосадження наведена у табл. 3.3.

Для експерименту використовувалися концентрований та розбавлений 1:2 вихідні розчини (позначені у табл.3.2 як ↑ та ↓ відповідно).

3.2.2. Результати вимірювання та аналіз фотоелектричних характеристик експериментальних зразків. Виходячи з отриманих результатів, слід одразу зазначити, що застосування фотоелектроосадження для нанесення наночастинок сонячних елементів, призводить до однозначного покращення характеристик сонячних елементів (табл.3.4), величина якого визначалась технологічними умовами осадження НЧ (форма, розмір, концентрація НЧ, тип структури ФЕП).

На рис.3.7 наведено навантажувальні ВАХ зразків, на які осаджено анізотропні наночастинок золота з розчинів 1, 2 та 3 для високої та низької концентрації. З наведених графіків видно, що лише для розчину 1, що містить дрібні НЧ, більший приріст струму короткого замикання спостерігається для розбавленого розчину НЧ. В той час як для розчинів, що містять крупніші НЧ (розчини 2 та 3), більший приріст струму короткого замикання спостерігається для концентрованого розчину. Одержані результати узгоджуються із результатами, одержаними в конфігурації “зверху на прилад” для цих розчинів (п.н.3.2.1). При цьому концентрація розчину, з якого відбувалось осадження НЧ,

практично не впливала на напругу розімкнутого кола. При порівнянні трьох розчинів між у собою у даному методі слід зазначити, що максимальне покращення фотоелектричних характеристик забезпечує розчин №2.

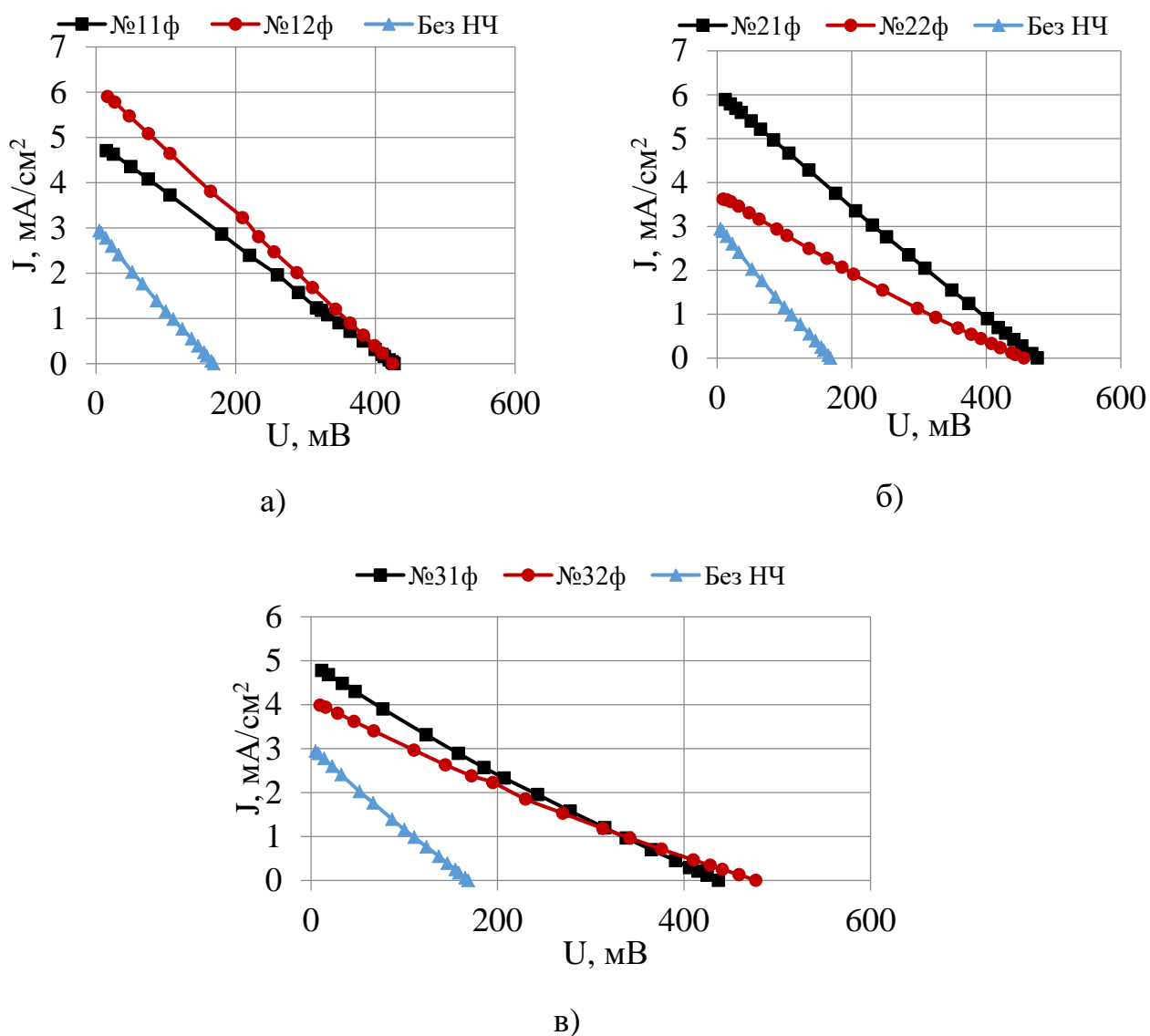


Рисунок 3.7 – Навантажувальні ВАХ для зразків, на які осаджено анізотропні наночастинки золота з розчинів 1 (а), 2 (б) та 3 (в) методом електроосадження під дією світла

На рис.3.8 наведено навантажувальні ВАХ зразків, на які осаджено ізотропні наночастинки золота з розчинів 5 та 6 для високої та низької концентрації. З наведених графіків видно, що для розчину 6, що містить крупніші НЧ (147 нм), більший приріст струму короткого замикання спостерігається для розбавленого розчину НЧ. Одержані результати узгоджуються із результатами,

одержаними в конфігурації “зверху на прилад” для цих розчинів (п.н.3.2.1). При цьому концентрація розчину, з якого відбувалось осадження НЧ, практично не впливала на напругу розімкнутого кола. При порівнянні двох розчинів між у собою у даному методі слід зазначити, що максимальне покращення фотоелектричних характеристик забезпечує розчин №6.

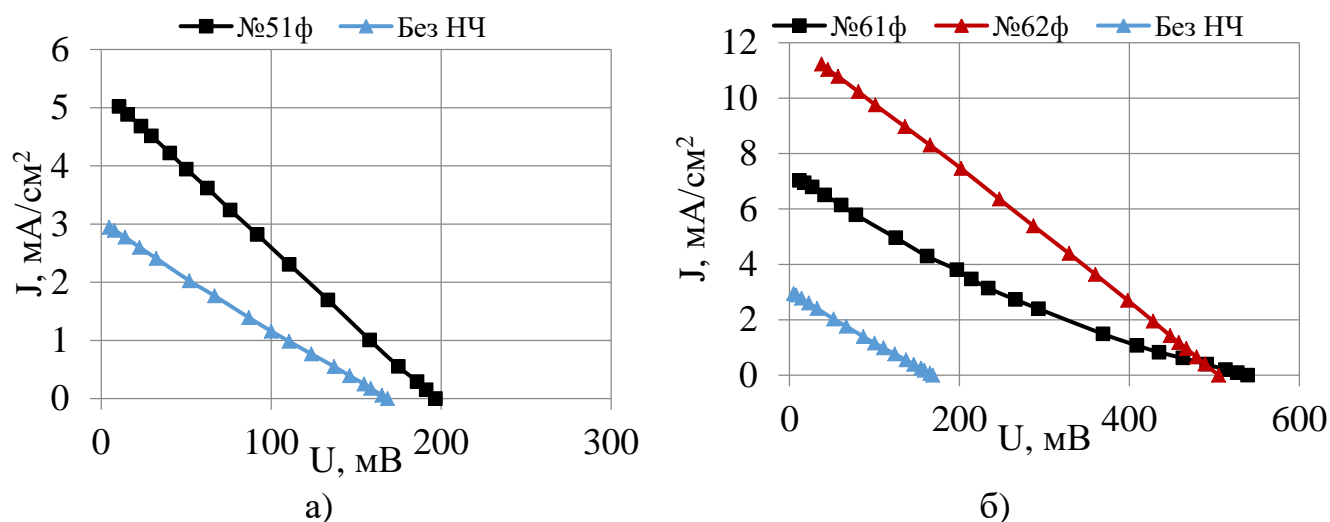


Рисунок 3.8 – Навантажувальні ВАХ для зразків, на які осаджено ізотропні наночастинки золота з розчинів 5 (а) та 6 (б) методом електроосадження під дією світла

Таблиця 3.4 – Фотоелектричні характеристики сонячних елементів з наночастинками золота, нанесеними методом фотоелектроосадження

| № зразку | Тип структури | № розчину | Концентрація НЧ, мг/дм³ | Площа зразку, см² | $I_{кз}$, мА | $J_{кз}$, мА/см² | $U_{рк}$, мВ |
|------------------|----------------------------------|-----------|-------------------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
| 11ф | n ⁺ /p/p ⁺ | 1 | 400 | 2,55 | 12 | 4,71 | 427 |
| 12ф | n ⁺ /p/p ⁺ | 1 | 133,3 | 2,04 | 12,04 | 5,9 | 425 |
| 21ф | n ⁺ /p/p ⁺ | 2 | 450 | 1,5 | 8,83 | 5,89 | 476 |
| 22ф | n ⁺ /p/p ⁺ | 2 | 150 | 1,76 | 6,37 | 3,62 | 456 |
| 31ф | n ⁺ /p/p ⁺ | 3 | 400 | 1,76 | 8,41 | 4,78 | 437 |
| 32ф | n ⁺ /p/p ⁺ | 3 | 133,3 | 1,76 | 7,02 | 3,99 | 477 |
| 51ф | p ⁺ /n/n ⁺ | 5 | 100 | 1,54 | 7,73 | 5,02 | 196,8 |
| 61ф | p ⁺ /n/n ⁺ | 6 | 100 | 1,21 | 8,5 | 7,02 | 539 |
| 62ф | p ⁺ /n/n ⁺ | 6 | 33,3 | 2,42 | 27,17 | 11,23 | 505 |
| Без наночастинок | | | | 1,2 | 3,53 | 2,94 | 168,5 |

Для більшості зразків, одержаних методом електроосадження під дією світла, приріст $J_{\text{кз}}$ становить більш, ніж 50% (рис. 3.7, 3.8). Найбільший приріст густини струму короткого замикання спостерігається для зразків, осадження яких проводилось в розчині 6. За високої концентрації наночастинок в розчині, густина струму зросла в 1,5 рази (зразок 61ф), а за низької концентрації – майже в 4 рази (зразок 62ф), графічні дані наведено на рис.3.8, б. Результати наведено в табл. 3.4.

Напруга розімкнутого кола зросла в середньому в 2,5 – 2,8 рази – з 168,5 мВ до 425 – 477 мВ (рис. 3.7, 3.8). Як і в випадку з густиною струму, найкращий приріст $U_{\text{рк}}$ спостерігається для зразків з наночастинками золота, осадження яких проводилось з розчину 6. Використання розбавленого розчину 6 призвело до збільшення напруги розімкнутого кола в 3 рази – до 505 мВ, а використання концентрованого розчину до приросту в майже 3,2 рази – до 537 мВ (рис. 3.8, б), що є рекордним значенням отриманим для цього методу. Найменший приріст напруги розімкнутого кола спостерігається при використанні розчину 5. В цьому експерименті використовувався тільки концентрований варіант розчину, приріст $U_{\text{рк}}$ склав лише 17% - з 168,5 до 196,8 мВ (рис. 3.8, а). Дані зведено в табл. 3.4.

Результати отримані після електроосадження (табл. 3.5) не є однозначними, як у попередньому методі. Так, спостерігалось як покращення, так і погіршення фотоелектричних характеристик, що визначалось технологічними умовами осадження НЧ (форма, розмір, концентрація НЧ, тип структури ФЕП).

На рис.3.9 наведено навантажувальні ВАХ зразків, на які осаджено анізотропні наночастинки золота з розчинів 1 та 2 для високої та низької концентрації. З наведених графіків видно, що для розчину 1, що містить дрібні НЧ, більший приріст струму короткого замикання спостерігається для розбавленого розчину НЧ. В той час як для розчину, що містить крупніші НЧ (розчин 2), приріст струму короткого замикання практично не залежав від концентрації розчину. Одержані результати узгоджуються із результатами, одержаними в конфігурації “зверху на прилад” для цих розчинів (п.н.3.2.1). Однак на відміну від конфігурації “зверху на прилад” концентрація розчину, з якого

відбувалось осадження НЧ, сильно впливала на напругу розімкнутого кола (зростання цього параметру більш, ніж в 2 рази). Однак тенденція впливу концентрації для двох розчинів така ж, як і для струму короткого замикання: максимальний приріст $U_{рк}$ для розчину 1 спостерігається при розбавленні розчину, а для розчину 2 – за високої концентрації розчину. При порівнянні двох розчинів між у собою у даному методі слід зазначити, що максимальне покращення фотоелектричних характеристик забезпечує розчин №1.

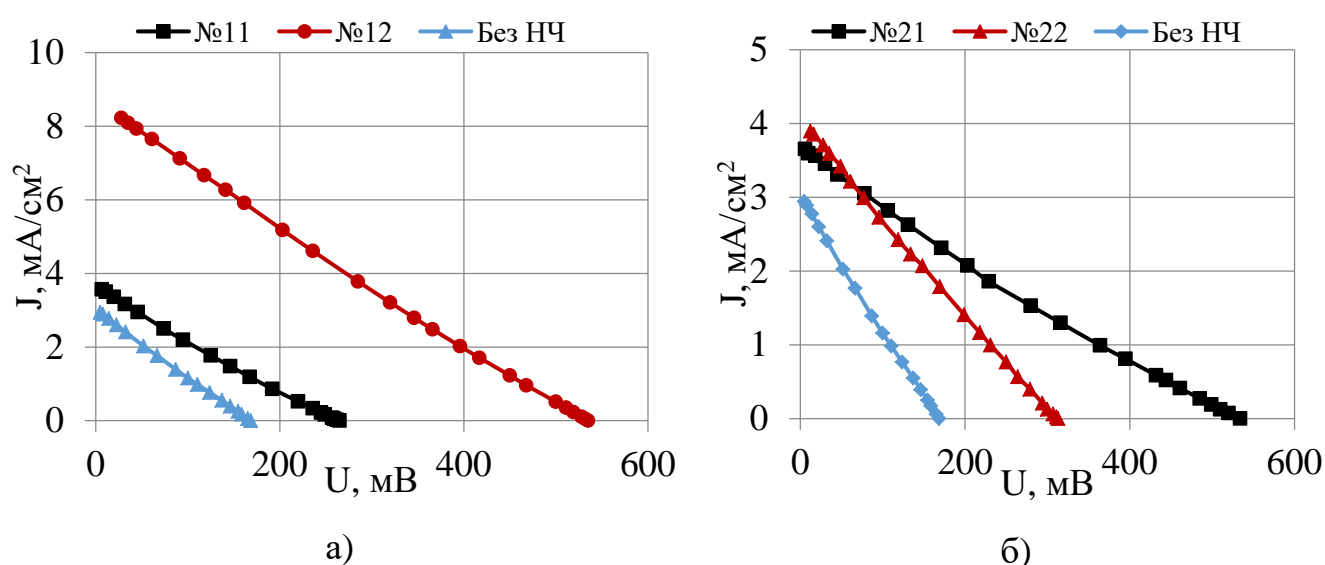


Рисунок 3.9 – Навантажувальні ВАХ для зразків, на які осаджено анізотропні наночастинки золота з розчинів 1 (а) та 2 (б) методом електроосадження

Для зразків, що осаджувались в розчинах 1 та 2 зафіксовано приріст як густини струму короткого замикання, так і напруги розімкнутого кола в порівнянні за зразком без НЧ. Найбільший приріст $J_{кз}$ було отримано для зразку 12 (розбавлений розчин 1) – в 2,8 рази в порівнянні зі зразком без наночастинок (рис. 3.9, а, табл. 3.5). Для інших зразків зростання $J_{кз}$ лежало в межах 20 – 30%. З графіків на рис. 3.9 можна спостерігати, що напруга розімкнутого кола зросла в 3,2 рази при використанні розбавленого розчину 1 та концентрованого розчину 2 (зразки 12 та 21), а при використанні концентрованого розчину 1 та розбавленого розчину 2 (зразки 11 та 22) приріст $U_{рк}$ складає 57 та 87% відповідно, в порівнянні зі зразком без наночастинок.

Таблиця 3.5 – Фотоелектричні характеристики сонячних елементів з наночастинками золота, нанесеними методом електроосадження

| № зразку | Тип структури | № розчину | Концентрація НЧ, мг/дм ³ | Площа зразку, см ² | I _{кз} , мА | J _{кз} , мА/см ² | U _{рк} , мВ |
|------------------|----------------------------------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|
| 11 | p ⁺ /n/n ⁺ | 1 | 400 | 1,38 | 4,92 | 3,57 | 265 |
| 12 | p ⁺ /n/n ⁺ | 1 | 133,3 | 2,42 | 19,9 | 8,22 | 535 |
| 21 | p ⁺ /n/n ⁺ | 2 | 450 | 1,21 | 4,42 | 3,65 | 534 |
| 22 | p ⁺ /n/n ⁺ | 2 | 150 | 2,31 | 9,0 | 3,9 | 313 |
| 51 | n ⁺ /p/p ⁺ | 5 | 100 | 1,76 | 2,6 | 1,48 | 344 |
| 52 | n ⁺ /p/p ⁺ | 5 | 33,3 | 1,6 | 3,87 | 2,42 | 456 |
| 61 | n ⁺ /p/p ⁺ | 6 | 100 | 1,68 | 3,82 | 2,27 | 493 |
| 62 | n ⁺ /p/p ⁺ | 6 | 33,3 | 1,98 | 5,52 | 2,79 | 457 |
| 71 | n ⁺ /p/p ⁺ | 7 | | 2,7 | 2,4 | 0,89 | 454 |
| Без наночастинок | | | | 1,2 | 3,53 | 2,94 | 168,5 |

На рис.3.10 наведено навантажувальні ВАХ зразків, на які осаджено ізотропні наночастинки золота з розчинів 5 та 6 для високої та низької концентрації. З наведених графіків видно, що обох розчинів більший приріст струму короткого замикання спостерігається для розбавленого розчину НЧ. Одержані результати узгоджуються із результатами, одержаними в конфігурації “зверху на прилад” (п.н.3.2.1) і методом фотоелектроосадження, наведеним вище, для цих розчинів. При цьому концентрація розчину, з якого відбувалось осадження НЧ, практично не впливала на напругу розімкнутого кола для розчину 6, в той час як для розчину 5 розбавлення призводить до значного зростання U_{рк}. При порівнянні двох розчинів між у собою у даному методі слід зазначити, що максимальне покращення фотоелектричних характеристик забезпечує розчин №6.

При електроосадженні в розчинах 5, 6 та 7 спостерігається падіння густини струму короткого замикання та зростання напруги розімкнутого кола в порівнянні за зразком без НЧ (табл. 3.5). При використанні розбавлених розчинів падіння J_{кз} є відносно незначним – 5% (зразок 62) та 18% (зразок 52). Напруга розімкнутого

кола при цьому зростає в 2,7 рази для обох зразків (рис. 3.10, а, б). Використання концентрованих розчинів наночастинок сильніше впливає на $J_{\text{кз}}$.

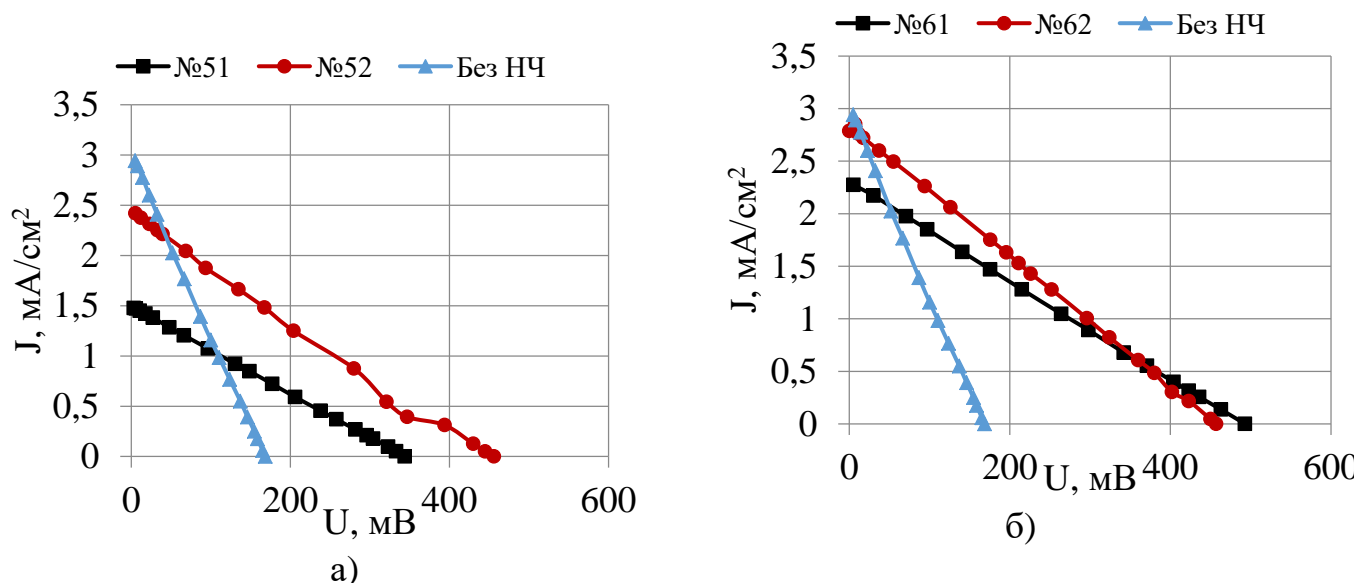


Рисунок 3.10 – Навантажувальні ВАХ для зразків, на які осаджено ізотропні наночастинки золота з розчинів 5 (а) та 6 (б) методом електроосадження

Найменше зменшення густини струму короткого замикання було отримано для зразку 61 – 23% (рис. 3.10, б). Для зразків 51 та 71 (рис. 3.10, а, в) $J_{\text{кз}}$ зменшується в 2 та 3 рази відповідно. Не зважаючи на значне падіння густини струму короткого замикання, напруга розімкнутого кола показує приріст в 2,7 рази для зразків 61 та 71 та в 2 рази для зразку 51 (рис. 3.10).

Осадження наночастинок всередину приладу призводить до змін його характеристик завдяки механізму, відомому як ефект локалізації ближнього поля (рис. 3.11). Ближнє поле – це електромагнітне поле на відстані від джерела випромінювання, меншій, аніж довжина хвилі. Слід зауважити, що для того, щоб наночастинки ефективно підвищили параметри ФЕП завдяки підсиленню локального електричного поля, вони мають якомога щільніше прилягати до р-п-переходу. Це означає, що або НЧ треба наносити безпосередньо на р-п-перехід, або зверху на антивідбивальне покриття, однак значно меншої за стандартну його товщину (80 нм). Тому коли наночастинки металів наносять всередину сонячного

елемента або на поверхню з тонким антивідбивальним покриттям, основним можливим механізмом впливу їх на характеристики ФЕП є ефект локалізації ближнього поля [6].

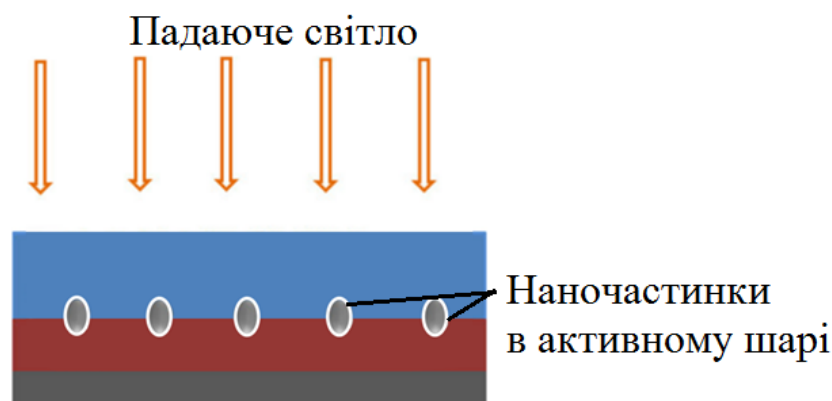


Рисунок 3.11 – Схематичне зображення структури, що використовується для опису ефекту локалізації ближнього поля

Проводячи аналіз отриманих результатів було встановлено, що найбільший приріст густини струму короткого замикання та напруги розімкнутого кола спостерігається для структури типу $p^+/n/n^+$ (рис. 3.12, б). В 2 із 3 випадках найвищий приріст фотоелектричних характеристик (рис. 3.12, а) було отримано завдяки застосуванню фотоелектроосадження. Також, на рис. 3.12, а можна побачити, що в цілому електроосадження призводить до гірших показників $J_{кз}$, в порівнянні з фотоелектроосадженням. Більш стабільні результати, після осадження наночастинок, демонструють $n^+/p/p^+$ (рис. 3.12, б).

Порівнюючи вплив розчину, на фотоелектричні характеристики приладу, було встановлено, що найкращі результати дають розчини наночастинок золота 1 та 6 (рис. 3.13, а). Найгірші характеристики спостерігаються для розчину 5. Концентрація розчинів також впливає на отримання кращих характеристик. Відтак, як можна побачити з рис. 3.13, б, менша концентрація наночастинок в розчині – 33, 100, 133 мг/дм^3 призводить до отримання найкращих характеристик, проте дані не можуть трактуватись однозначно, тому необхідне додаткове порівняння з іншими характеристиками приладу.

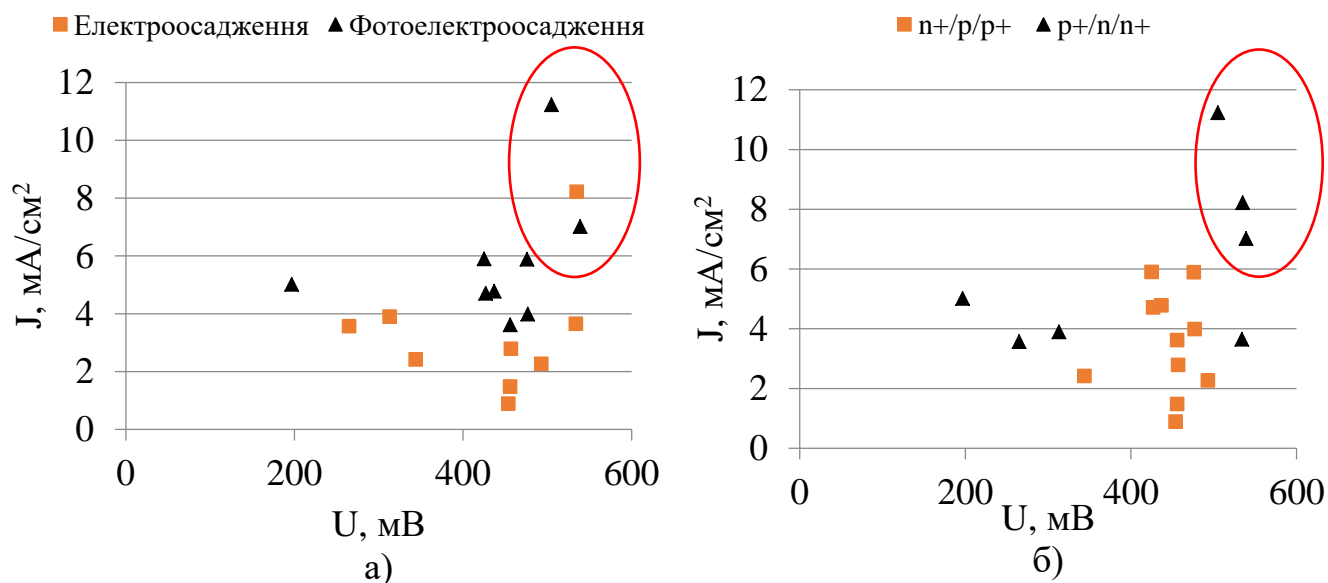


Рисунок 3.12 – Порівняння впливу методу осадження НЧ (а) та типу структури ФЕП з НЧ (б), на фотоелектричні параметри приладу для всіх режимів осадження НЧ, які використовувались в даній роботі

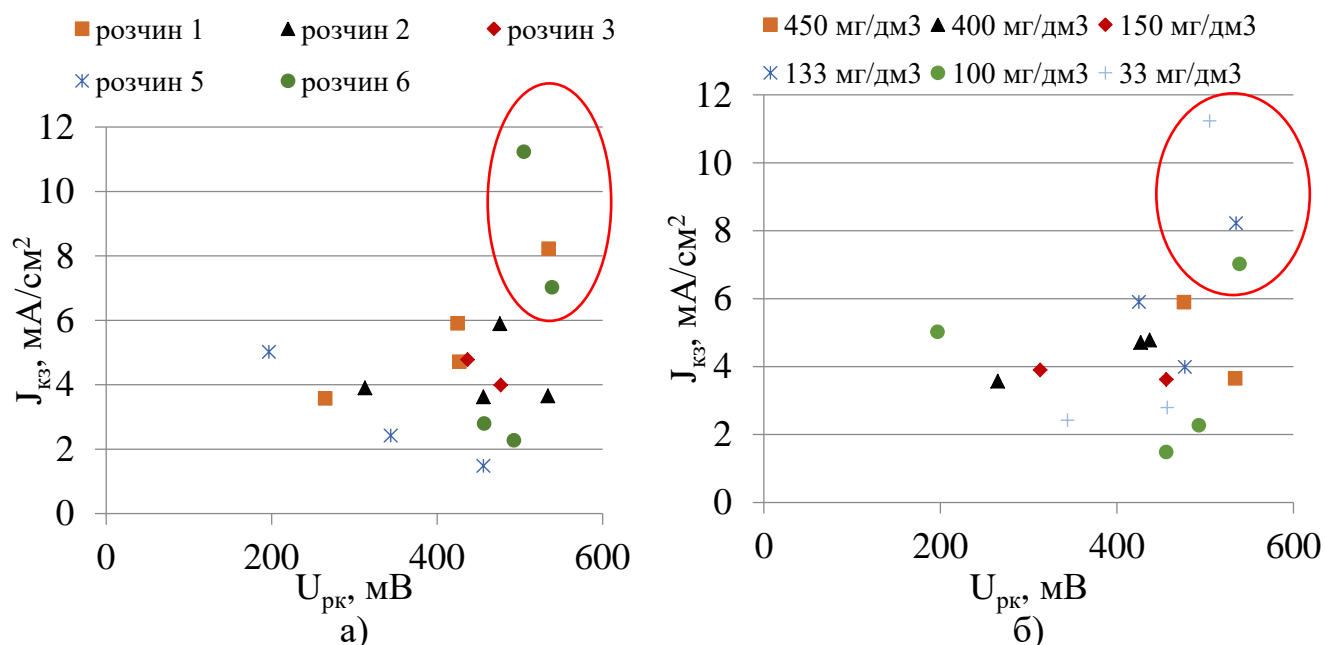


Рисунок 3.13 – Порівняння впливу розчину (а) та концентрації НЧ в ньому (б) на фотоелектричні параметри приладу для всіх режимів осадження НЧ, які використовувались в даній роботі

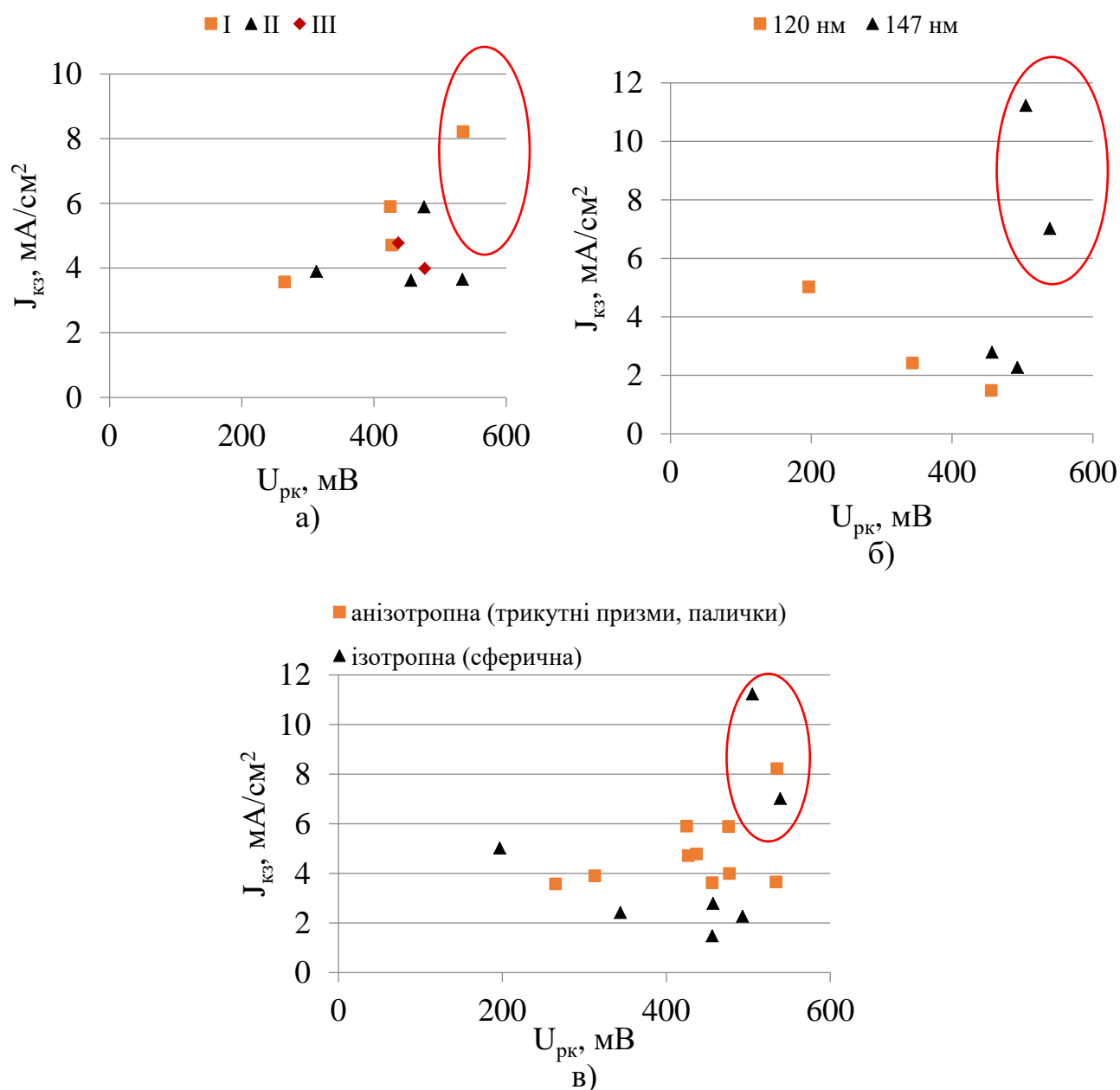


Рисунок 3.14 – Порівняння впливу крупності (а), розміру (б) та форми (в) НЧ на фотоелектричні параметри приладу для всіх режимів осадження НЧ, які використовувались в даній роботі

Порівнюючи наночастинки за розміром було встановлено, що найкращі результати, для додатно заряджених наночастинок, були отримані з використанням частинок дрібнішого розміру, які були представлені розчином 1 (рис. 3.14, а). Від'ємно заряджені частинки більшого розміру (147 нм) продемонстрували (рис. 3.14, б) кращий вплив на фотоелектричні характеристики

приладу, в порівнянні з наночастинками меншого розміру (120 нм), за однакової їх концентрації. Анізотропна форма наночастинок дає змогу отримати більш стабільні результати вимірювань, проте кращі характеристики можуть бути отримані з використанням розчинів з наночастинками сферичної форми.

Отже, оптимальними умовами введення наночастинок золота всередину приладу є їх осадження з використанням фотоелектроосадження. Додатно заряджені наночастинки, що містяться у розчині з меншою концентрацією, в поєднанні з $p^+/n/p^+$ структурою приладу дозволяють отримати більший приріст характеристик, для від'ємно заряджених краще використовувати більший розмір наночастинок. Застосування $n^+/p/p^+$ структури дозволить отримати більш стабільний розкид характеристик. Крім того, більший приріст характеристик спостерігається для наночастинок сферичної форми, а наночастинки анізотропної форми сприяють отриманню більш стабільного розкиду характеристик.

Оптимальними технологічними умовами введення НЧ анізотропної форми до складу ФЕП у конфігурації “всередину приладу”, що забезпечують максимальний приріст як струму короткого замикання (в 2,8 рази), так і напруги розімкнутого кола (в 3,2 рази), є наступні: метод електроосадження НЧ, розчин №1, що містить НЧ дрібного розміру із ряду крупності, у концентрації 133 мг/дм³.

Оптимальними технологічними умовами введення НЧ ізотропної форми до складу ФЕП у конфігурації “всередину приладу”, що забезпечують максимальний приріст як струму короткого замикання (в 3,8 рази), так і напруги розімкнутого кола (в 3 рази), є наступні: метод фотоелектроосадження НЧ, розчин №6, що містить НЧ розміру 147 нм, у концентрації 33,3 мг/дм³.

Загалом в даній роботі вдалося максимально збільшити струм короткого замикання та напругу розімкнутого кола ФЕП без НЧ (2,94 мА/см² та 168,5 мВ) шляхом введення НЧ золота розміром 147 нм з концентрацією розчину 33,3 мг/дм³ методом електроосадження під дією світла (до 11,23 мА/см² та 505 мВ).

3.3. Дослідження впливу наночастинок благородних металів на довготривалу стабільність роботи ФЕП

В роботі досліджувався вплив наночастинок благородних металів у складі ФЕП на довготривалу стабільність їх фотоелектричних характеристик в залежності від природи, розміру та методу осадження наночастинок: зверху на поверхні ФЕП та всередині приладу.

Дослідження довготривалої стабільності ФЕП з наночастинками благородних металів проводились шляхом вимірювання навантажувальних ВАХ сонячних елементів – одразу після осадження та після одного року зберігання (травень 2017 року та травень 2018 року відповідно). Умови зберігання дослідних зразків – в непрозорому боксі, за освітлення 0 лк, при температурі в межах 15 – 22 °С, без будь-якого додаткового хімічного чи механічного впливу.

Умови тестування зберігались незмінними: використовувався імітатор сонячного випромінювання спектру AM1,5, освітленість становила 445 клк, виміряна люксометром цифровим LX1010BS, за потужності сонячного випромінювання в 1300 Вт/м², виміряної приладом Ezodo SP-216. Вимірювання напруги проводились за допомогою вольтметра В7-21А, струму за допомогою мультиметру Mastech MAS830 та для вимірювання навантажувальної кривої використовувався магазину опорів Р-33. Всі фотоелектричні вимірювання проводились за наявності охолодження.

Величина зміни фотоелектричних параметрів оцінювалась за формулою відносної зміни фізичної величини:

$$\delta = \frac{x_{2018} - x_{2017}}{x_{2017}},$$

де x – значення напруги чи струму за відповідний рік.

Результати обчислень наведені в табл. 3.6 – 3.8.

3.3.1. Наночастинки на поверхні ФЕП. Незалежно від методу осадження, розміру та природи наночастинок благородних металів присутність останніх у складі ФЕП призводить до покращення фотоЕРС приладу після одного року

зберігання. Відносний приріст напруги розімкнутого кола (U_{pk}) при цьому лежав в межах 7.5 – 15.5%.

В роботі було встановлено значний вплив розміру наночастинок на величину відносного приросту (U_{pk}). Так, менший розмір наночастинок у складі ФЕП призводить до меншого приросту напруги розімкнутого кола в порівнянні з наночастинами більшого розміру (рис. 3.15 та рис. 3.16). Слід зазначити, що дана закономірність спостерігається для будь-якого методу осадження наночастинок та їх природи (рис. 3.17 та рис. 3.18).

Таблиця 3.6 – Гетероструктурні ФЕП з наночастинами, нанесеними методом електроосадження

| № зразку | Матеріал та розмір НЧ, нм | | Концентрація НЧ, мг/дм ³ | U _{хх} , мВ | | | I _{кз} , мА | | |
|----------|---------------------------|----|-------------------------------------|----------------------|----------|-------|----------------------|----------|-------|
| | | | | 2017 рік | 2018 рік | δ, % | 2017 рік | 2018 рік | δ, % |
| 525-2 | Au | 45 | 57 | 379 | 414 | +9,2 | 19,5 | 16,1 | -17,5 |
| 540-3 | Au | 90 | 57 | 352 | 406 | +15,3 | 13,0 | 12,6 | -3,1 |
| 538-3 | Ag | 85 | 1000 | 350 | 393 | +12,3 | 8,4 | 7 | -16,7 |

Зокрема, для дрібних наночастинок золота розміром 45 нм відносний приріст U_{pk} сягав 9,2%, а для наночастинок срібла розміром 30 нм ця величина становила 9,9%. В той час як використання більших за розміром наночастинок дає змогу підвищити відносний приріст напруги розімкнутого кола майже вдвічі: для наночастинок золота розміром 90 нм відносна зміна лежить в межах 15,3 – 15,5%, а для наночастинок срібла розміром 85 нм в межах 12,3 – 15,1% в залежності від обраного методу осадження (рис. 3.15 та рис. 3.16).

Отже, для покращення фотоЕРС сонячних елементів, що містять наночастинок благородних металів з часом варто використовувати наночастинок

більшого розміру (85 – 90 нм) (рис. 3.15 та рис. 3.16) і краще використовувати наночастинки золота, ніж срібла (рис. 3.17).

Таблиця 3.7 – Гетероструктурні ФЕП з наночастинками, нанесеними методом центрифугування

| № зразку | Матеріал та розмір НЧ, нм | | Концентрація НЧ, мг/дм ³ | U _{хх} , мВ | | | I _{кз} , мА | | |
|----------|---------------------------|----|-------------------------------------|----------------------|----------|-------|----------------------|----------|------|
| | | | | 2017 рік | 2018 рік | δ, % | 2017 рік | 2018 рік | δ, % |
| 512-1 | Au | 45 | 57 | 350 | 376 | +7,4 | 72,2 | 67,2 | -6,9 |
| 534-4 | Au | 90 | 57 | 439 | 507 | +15,5 | 75,8 | 80 | +5,5 |
| 515-1 | Ag | 30 | 10,8 | 401 | 441 | +10,0 | 66,3 | 60,5 | -8,8 |
| 524-2 | Ag | 85 | 1000 | 344 | 396 | +15,1 | 37,8 | 36,2 | -4,2 |

Крім того було продемонстровано, що використання методу центрифугування забезпечує більшу на 1 – 3% напругу розімкненого кола в порівнянні з іншими методами осадження наночастинок (рис. 3.18). Загалом максимальний приріст $U_{рк}$ після одного року зберігання становив 15,5%.

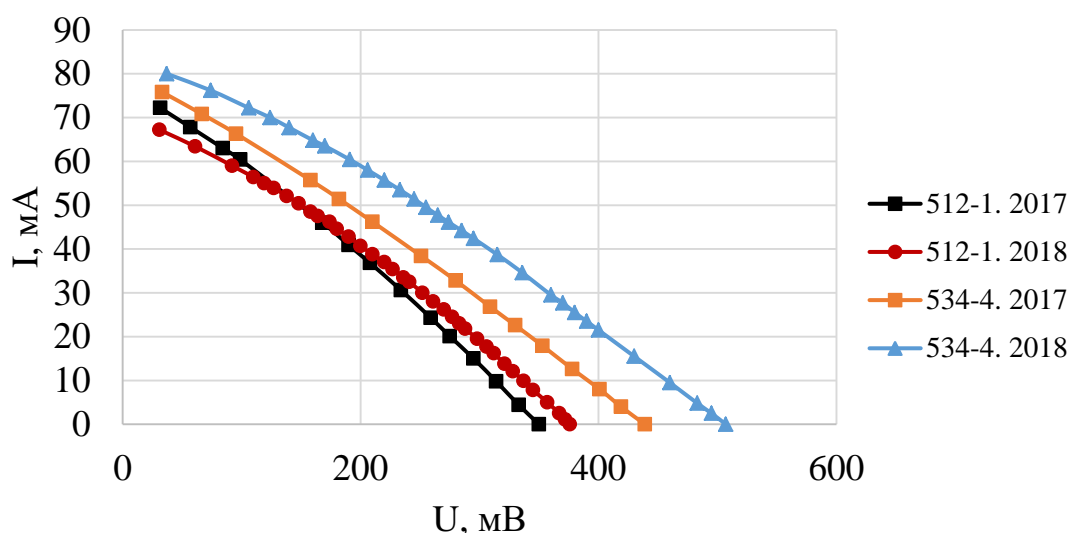


Рисунок 3.15 – Вплив розміру НЧ Au на довготривалу стабільність навантажувальних ВАХ ФЕП, що містять: НЧ Au розміром 45 та 90 нм

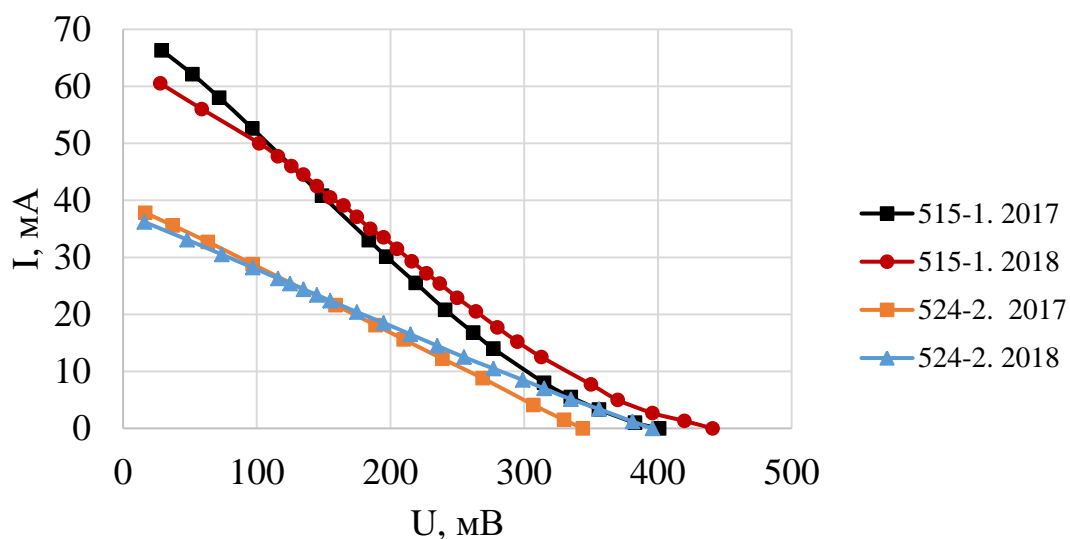


Рисунок 3.16 – Вплив розміру НЧ Ag на довготривалу стабільність навантажувальних ВАХ ФЕП, що містять: НЧ Ag розміром 30 та 85 нм

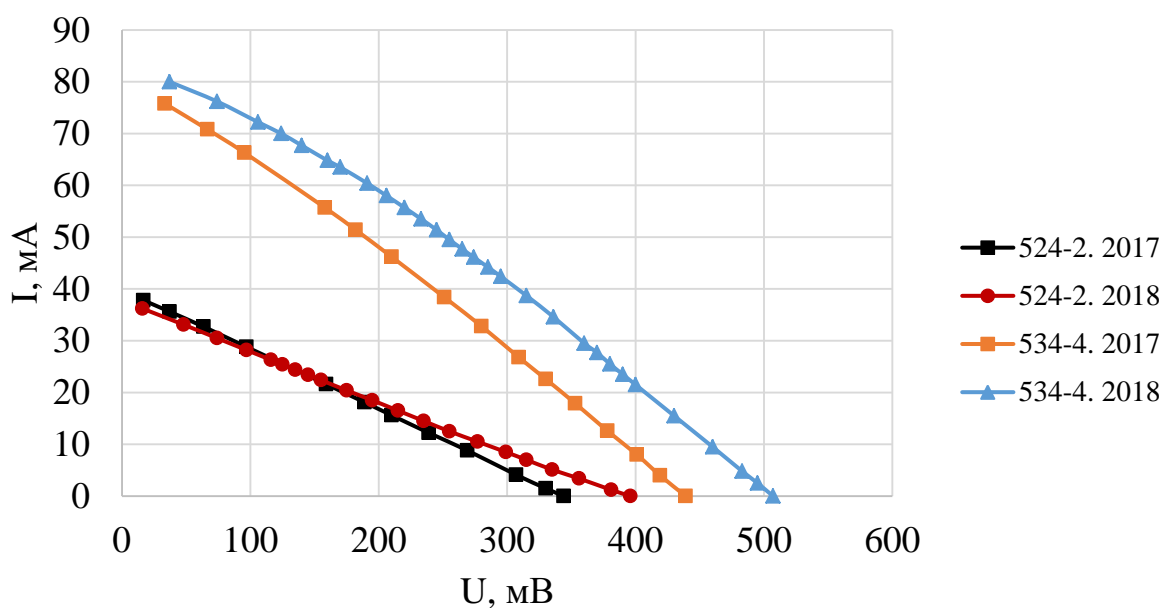


Рисунок 3.17 – Вплив природи НЧ на довготривалу стабільність навантажувальних ВАХ ФЕП, що містять: НЧ Ag розміром 85 нм та НЧ Au розміром 90 нм

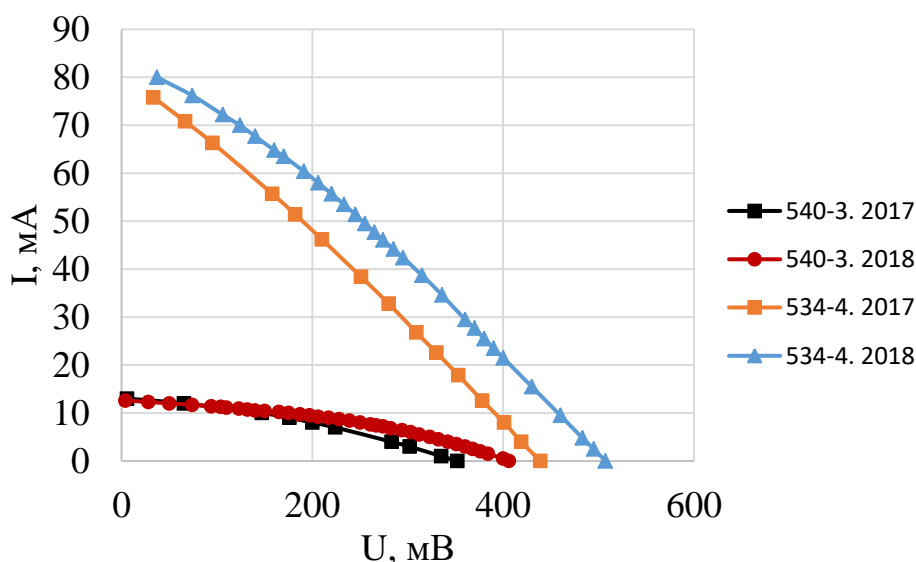


Рисунок 3.18 – Вплив методу осадження НЧ Au розміром 90 нм на довготривалу стабільність навантажувальних ВАХ ФЕП, що наносять методом електроосадження або методом центрифугування

Струм короткого замикання ($I_{кз}$) також підлягав впливу наявності наночастинок благородних металів у складі ФЕП. Однак, в переважній більшості випадків, $I_{кз}$ зменшувався після 1 року зберігання. Слід зазначити, що величина зміни струму короткого замикання залежить від природи, розміру та способу осадження наночастинок.

В роботі було встановлено, що для дрібних наночастинок спостерігається, як правило, приблизно у 2 рази більше відносне падіння $I_{кз}$, аніж для крупніших наночастинок (рис. 3.15 та рис. 3.16).

Наприклад, за наявності у складі ФЕП наночастинок срібла розміром 30 та 85 нм струм короткого замикання зазнавав відносного падіння на рівні 8,8 та 4,2% відповідно, за умови зберігання протягом одного року (рис. 3.15). Для наночастинок золота, осаджених методом центрифугування, з розміром 45 та 90 нм має місце погіршення $I_{кз}$ на 6,9% та зростання на 5,5% відповідно, після одного року зберігання (рис. 3.16).

Для методу електроосадження струм короткого замикання погіршується значно більше – до 16 – 17 %, тоді як в методі центрифугування лише до 7 – 8 %

(рис. 3.18), а за певних умов, зазначених вище, спостерігається навіть збільшення $I_{кз}$.

Отже, для мінімізації погіршення струму короткого замикання сонячних елементів, що містять наночастинки благородних металів, з часом, слід використовувати ті ж режими, що й для покращення напруги розімкнутого кола: використовувати наночастинки більшого розміру та осадження методом центрифугування.

Слід зазначити, що наночастинки благородних металів були осаджені на гетероструктурні ФЕП зверху на прозоре антивідбивальне покриття ІТО, яке слугувало, очевидно, бар'єром для проникнення наночастинок вглиб приладу, що, певно, і обумовлює зростання $U_{рк}$ та незначне погіршення $I_{кз}$.

Таблиця 3.8 – Монокристалічні ФЕП з НЧ, нанесеними методом електроосадження

| № | Структура ФЕП | Матеріал та розмір НЧ, нм | | Концентрація НЧ, мг/дм ³ | U, мВ | I, мА | U _{хх} , мВ | | | I _{кз} , мА | | |
|---|----------------------------------|---------------------------|----|-------------------------------------|-------|-------|----------------------|----------|-------|----------------------|----------|-------|
| | | | | | | | 2017 рік | 2018 рік | δ, % | 2017 рік | 2018 рік | δ, % |
| 1 | p ⁺ /n/n ⁺ | Au | 40 | 47 | 5 | 19 | 474 | 506 | +6,8 | 30,1 | 29 | -3,7 |
| 2 | p ⁺ /n/n ⁺ | Au | 90 | 57 | 10 | 19 | 475 | 531 | +11,8 | 78,6 | 74,2 | -5,6 |
| 3 | p ⁺ /n/n ⁺ | Au | 90 | 57 | 5 | 19 | 494 | 535 | +8,3 | 80,3 | 83,5 | +4,0 |
| 4 | p ⁺ /n/n ⁺ | Au | 40 | 47 | 10 | 19 | 475 | 532 | +12,0 | 34,5 | 28,4 | -17,7 |
| 5 | n ⁺ /p/p ⁺ | Au | 90 | 57 | 5 | 19 | 450 | 502 | +11,6 | 67,3 | 65,5 | -2,7 |
| 6 | n ⁺ /p/p ⁺ | Au | 90 | 57 | 10 | 19 | 453 | 501 | +10,6 | 59,4 | 63,1 | +6,2 |
| 7 | n ⁺ /p/p ⁺ | Au | 40 | 47 | 10 | 19 | 490 | 479 | -2,2 | 14,2 | 8,1 | -43,0 |
| 8 | p ⁺ /n/n ⁺ | Без НЧ | | | | | 188 | 228 | | 16,3 | 15,8 | -3,1 |

3.3.2. Наночастинки всередині приладу. Аналіз результатів роботи для монокристалічних ФЕП після одного року зберігання показав, що введення наночастинок благородних металів всередину приладу фактично не призвело до більш погіршених характеристик, аніж при осадженні їх зверху приладу. Це може бути обумовлено тим, що поверхня наночастинок золота вкрита органічним лігандом, що позбавляє золото високої мобільності у напівпровідникових матеріалах. Крім того, слід врахувати і значний розмір наночастинок, що також обмежує їх переміщення (дифузію) у напівпровідниковому матеріалі.

До складу монокристалічних ФЕП наночастинки золота вводились методом електроосадження. В цьому методі значну роль у довготривалій стабільності відіграє величина прикладеної напруги (5 або 10 В), а також тип структури ($p^+/n/n^+$ чи $n^+/p/p^+$).

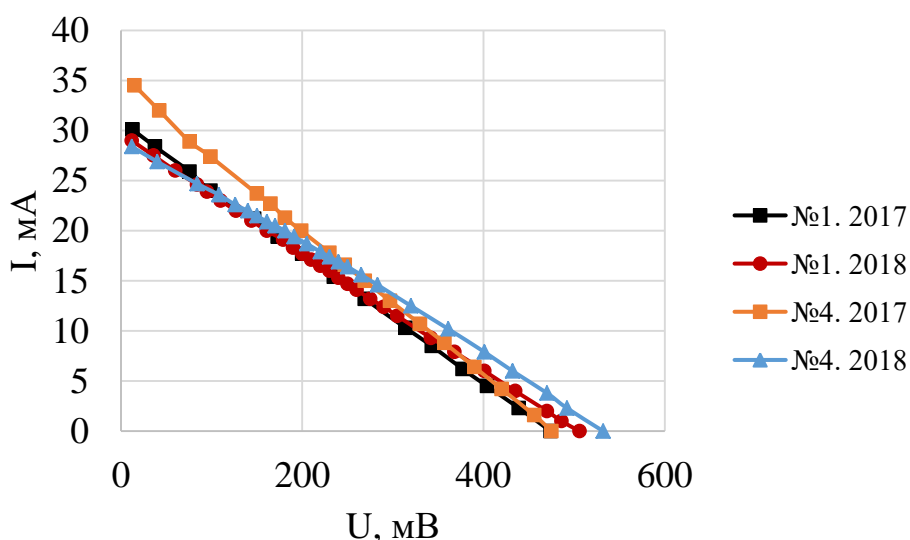


Рисунок 3.19 – Вплив прикладеної напруги під час електроосадження НЧ Au розміром 40 нм на довготривалу стабільність навантажувальних ВАХ ФЕП

З точки зору стабільності роботи ФЕП, $p^+/n/n^+$ структури з впровадженими наночастинками золота розміром як 40, так і 90 нм за прикладеної напруги в 5В, продемонстрували менше падіння струму короткого замикання. Так, для наночастинок розміром 40 нм, $I_{кз}$ характеризується відносною зміною в -3,7 та -17,7% за прикладеної напруги в 5 та 10 В відповідно (рис. 3.19). Для крупних

наночастинок золота за прикладеної напруги в 5В спостерігається, навіть, приріст струму короткого замикання на 4% (рис. 3.20).

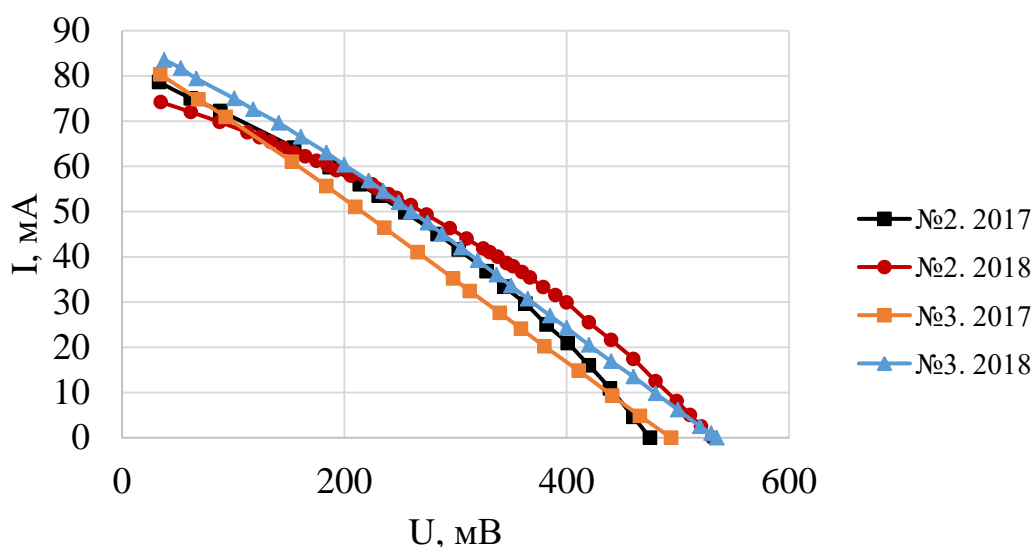


Рисунок 3.20 – Вплив прикладеної напруги під час електроосадження НЧ Au розміром 90 нм на довготривалу стабільність навантажувальних ВАХ ФЕП

Що стосується фотоЕРС, то слід зазначити, що, як і при осадженні зверху на сонячний елемент, має місце зростання напруги розімкнутого кола. Однак максимальне зростання фотоЕРС (до 12%) спостерігається навпаки, при напрузі в 10 В (рис. 3.19 та рис. 3.20).

Співставлення тенденцій збільшення U_{pk} та зменшення I_{kz} при зміні напруги від 5 до 10В показало, що струм короткого замикання зменшувався більш різко, аніж фотоЕРС, тому для одержання загального приросту чи одержання мінімального зниження ККД ФЕП слід обирати напругу в 5 В.

Розмір наночастинок також здійснював вплив на стабільність фотоелектричних характеристик сонячного елемента: наночастинки розміром 40 нм значно погіршують I_{kz} і майже на однакову величину змінюють U_{pk} , тому з точки зору стабільності наночастинок більш перспективними є наночастинки золота розміром 90 нм (рис. 3.19 та рис. 3.20).

Для монокристалічних ФЕП $n+/p/p+$ структури загалом спостерігаються схожі тенденції. Так, для наночастинок золота розміром 40 нм спостерігається найбільше погіршення $I_{кз}$ (до 43%) і, навіть, незначне погіршення $U_{рк}$ (до 2,2%). Однак, серед двох типів структур ФЕП, максимальний приріст ефективності перетворення сонячного світла спостерігається для $n+/p/p+$ структури з наночастинками золота розміром 90 нм при прикладеній напрузі в 10 В: струм короткого замикання зріс на 6,2%, а напруга розімкнутого кола на 10,6% (рис. 3.21).

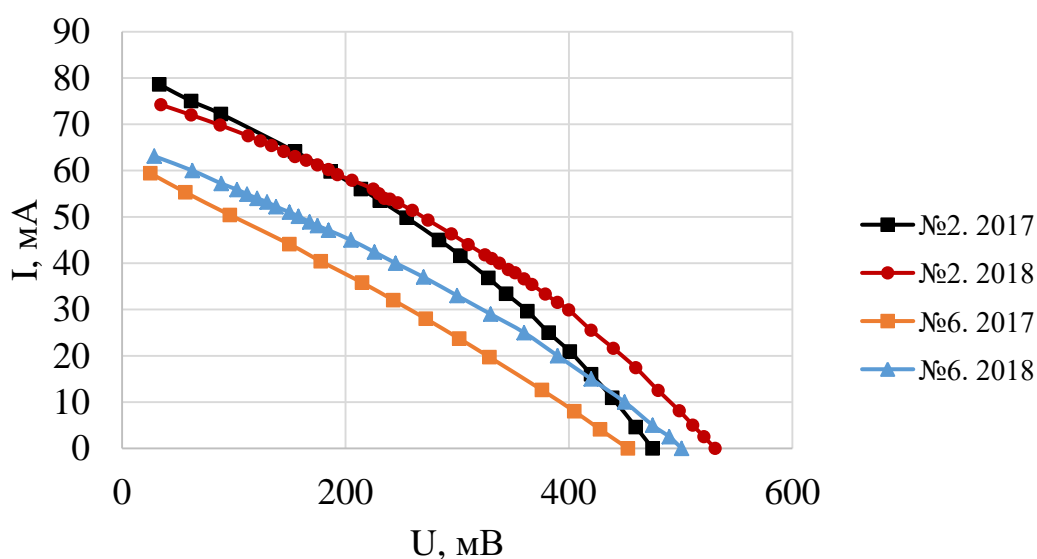


Рисунок 3.21 – Вплив типу структури ФЕП на довготривалу стабільність навантажувальних ВАХ ФЕП, що містять НЧ Au розміром 90 нм

У підсумку слід зазначити, що в цілому для більшості зразків ФЕП, що містили наночастинки благородних металів після одного року зберігання спостерігається погіршення $I_{кз}$ та покращення $U_{рк}$, що у підсумку призводить до незначного погіршення ККД або до його покращення.

4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

4.1. Опис ідеї проекту

Опис ідеї стартап-проекту

| Зміст ідеї | Напрямки застосування | Вигоди для користувача |
|--|-----------------------|---|
| Використання наночастинок золота для покращення характеристик фотоелектричних перетворювачів | 1. Сонячна енергетика | Генерація енергії для забезпечення незалежного та екологічного джерела енергії в будівлях |
| | 2. Електроніка | Генерація енергії для забезпечення функціонування портативних пристроїв (смартфон, power bank тощо) |

Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

| № п/п | Техніко-економічні характеристики ідеї | (потенційні) товари/концепції конкурентів | | | | W (слабка сторона) | N (нейтральна сторона) | S (сильна сторона) |
|-------|--|--|--|--|--|--------------------|------------------------|--------------------|
| | | Мій проект | Конкурент 1 | Конкурент 2 | Конкурент 3 | | | |
| 1. | Економічні | 200 у.о. | 195 у.о. | 170 у.о. | 125 у.о. | - | | |
| 2. | Призначення | Сонячний модуль з використанням наночастинок золота для підвищення ККД | Сонячний модуль з використанням наночастинок срібла для підвищення ККД | Полікристалічний сонячний модуль без використання наночастинок | Монокристалічний сонячний модуль без використання наночастинок | | | + |
| 3. | Надійність | Гарантійний термін роботи – 8 років | Гарантійний термін роботи – 8 років | Гарантійний термін роботи – 10 років | Гарантійний термін роботи – 5 років | | + | |
| 4. | Технологічні | Типова конструкція системи сонячного | Типова конструкція системи сонячного | Типова конструкція системи сонячного | Типова конструкція системи сонячного | | | + |

| | | | | | | | | |
|----|---------------------|---|--|--|--|--|---|--|
| | | модулю з НЧ золота на поверхні структури та додатковою захищаючою плівкою | модулю з додаванням НЧ срібла на поверхню структури | модулю | модулю | | | |
| 5. | Ергономічні | - | - | - | - | | + | |
| 6. | Органолептичн і | - | - | - | - | | + | |
| 7. | Естетичні | - | - | - | - | | + | |
| 8. | Транспортабельності | Поставляєть ся у розібраному, придатному до транспортації, вигляді | Поставляєть ся у розібраному, придатному до транспортації, вигляді | Поставляєть ся у розібраному, придатному до транспортації, вигляді | Поставляєть ся у розібраному, придатному до транспортації, вигляді | | + | |
| 9. | Екологічність | Екологічно | Екологічно | Екологічно | Екологічно | | + | |
| 10 | Безпека | Безпечно | Безпечно | Безпечно | Безпечно | | + | |

Конкурент 1: Виробник сонячних модулів «Paldo LTD».

Конкурент 2: Виробник сонячних модулів «DAF SOLAR».

Конкурент 3: Виробник сонячних модулів «Light Solar».

4.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Технологічна здійсненність ідеї проекту

| № п/п | Ідея проекту | Технології її реалізації | Наявність технологій | Доступність технологій |
|---|---|--|--|----------------------------------|
| 1. | Модернізація структури сонячного модулю задля покращення його характеристик | Наночастинки золота осаджені на поверхню методом занурення | Наявна | Доступно |
| | | Наночастинки золота осаджені в структуру приладу | Наявна | Недоступно через велику вартість |
| | | Наночастинки золота осаджені на поверхню методом центрифугування | Наявна, але не оптимізована під масове виробництво | Доступно |
| Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Наночастинки золота осаджені на поверхню методом занурення | | | | |

4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

| № п/п | Показники стану ринку (найменування) | Характеристика |
|-------|--|----------------------------------|
| 1 | Кількість головних гравців, од | 3 |
| 2 | Загальний обсяг продаж, грн/ум.од | 3000 ум.од. |
| 3 | Динаміка ринку (якісна оцінка) | Зростає |
| 4 | Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень) | Розгортання великого виробництва |
| 5 | Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації | Немає |
| 6 | Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), % | 175% |

Ринок є привабливим для входження.

Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

| № п/п | Потреба, що формує ринок | Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку) | Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів | Вимоги споживачів |
|-------|-----------------------------------|---|---|--|
| | Збільшення ККД сонячних елементів | Компанії дилери з продаж сонячних елементів | - | Товар має успішно конвертувати світло, мати підвищений ККД в порівнянні з аналогами. Дилери мають забезпечувати якісне встановлення та обслуговування систем |

Фактори загроз

| № п/п | Фактор | Зміст загрози | Можлива реакція компанії |
|-------|---------------------------------|---|---|
| 1. | Наявність кваліфікованих кадрів | Контроль якості виробництва вимагає спеціалізованих навичок | Пошук персоналу у науково-дослідних інститутах та організаціях |
| 2. | Потреба в ресурсах | Виробництво потребує додаткових умов для створення готового продукту та перевірки його відповідності до заявлених вимог | Укладання договорів з поставниками ресурсів та оренда приміщень для виготовлення та тестування продукту |

Фактори можливостей

| № п/п | Фактор | Зміст можливості | Можлива реакція компанії |
|-------|-------------|--|---|
| 1. | Конкуренція | Робота над товаром для покращення його характеристик та здешевлення вартості | Покращення характеристик товару |
| 2. | Попит | Створення власної мережі продажу товарів та співпраця з дилерами | Збільшення попиту на товар. Організація зворотнього зв'язку з покупцями |

Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

| Особливості конкурентного середовища | В чому проявляється дана характеристика | Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною) |
|---|---|---|
| 1. Тип конкуренції: - поліполія | На ринку присутня значна кількість компаній; | Підвищення якості товару шляхом розробки нових технологій. Маркетингове просування товару |
| 2. За рівнем конкурентної боротьби - міжнародний | Місцезнаходження фірм не обмежується територіально; | Розробка веб-сайту компанії з наявністю іноземних мов |
| 3. За галузевою ознакою - внутрішньогалузева | Економічна боротьба між виробниками однієї галузі економіки, що реалізують схожі за характеристиками товари, задовольняючи одній і ті самі потреби. Наявні відмінності у виробничих затратах, якості, ціні, тощо. | Моніторинг ринку конкурентів |
| 4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова | Конкуренція між товарами одного виду | Покращення якості виготовляемого товару |
| 5. За характером конкурентних переваг - нецінова | Передбачає продаж продукції підвищеної якості нехтуючи ціною | Продаж якісного товару не нижче середньо ринкової пропозиції |
| 6. За інтенсивністю - немарочна | Роль торгової марки незначна | Реклама товару |

Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

| Складові аналізу | Прямі конкуренти в галузі | Потенційні конкуренти | Постачальники | Клієнти | Товари-замінники |
|------------------|--|-----------------------|--|--|--------------------|
| | «Paldo LTD». «DAF SOLAR». «Light Solar». | Відсутні | Товар продається постачальниками та розробниками | Вимоги до якості та довговічності товару | Замінники відсутні |
| Висновки | Інтенсивність досить висока, конкуренти вже давно на ринку | Відсутні | Постачальники встановлюють додаткові умови роботи на ринку | Товар має задовольняти зазначені потреби | Обмеження відсутні |

Для створення конкурентоспроможності на ринку, до розробки товару необхідно залучити кваліфікованих науковців та інженерів для покращення характеристик поточного продукту та розробки нових продуктів. Також важливим є залучення кваліфікованих маркетологів для створення реклами продукту та просування його на ринок з метою заміщення конкурентів.

Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

| № п/п | Фактор конкурентоспроможності | Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим) |
|-------|---|---|
| 1. | Ступінь покращення характеристик ФЕП. | Один з конкурентів надає покращення характеристик свого продукту, проте не надає додаткового захисту елементів |
| 2. | Якість розробки з точки зору показників якості та довговічності | Продукт має мати високий рівень продуктивності в порівнянні з конкурентами та зберігати його впродовж закладеного терміну експлуатації виробу |
| 3. | Наявність наукових ресурсів | Для покращення якості продукції та технологічного шляху потрібні наукові ресурси |
| 4. | Економічний (ціна товару) | Ціна товару має бути раціональною та конкурентоздатною. |

Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

| № п/п | Фактор конкурентоспроможності | Бали 1-20 | Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з "ЗМ" | | | | | | |
|-------|---|-----------|---|----|----|---|----|----|----|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 | +3 |
| 1. | Ступінь покращення характеристик ФЕП. | 19 | | + | | | | | |
| 2. | Якість розробки з точки зору показників якості та довговічності | 16 | | | + | | | | |
| 3. | Наявність наукових ресурсів | 14 | | | | + | | | |
| 4. | Економічний (ціна товару) | 12 | | | | | | | + |

SWOT-аналіз стартап-проекту

| | |
|---|---|
| Сильні сторони: Збільшення продуктивності сонячних модулів | Слабкі сторони: Економічні (ціна товару) |
| Можливості: розвиток нового витку призведе до більшої кількості досліджень в цьому напрямку | Загрози: Збільшення собівартості товару через збільшення вартості ресурсів і компонентів. |

Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

| № п/п | Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки | Ймовірність отримання ресурсів | Строки реалізації |
|-------|---|--------------------------------|-------------------|
| 1. | Пошук компаній збуту, пошук інвесторів, пошук наукових ресурсів, налагодження виробництва, вихід на ринок | 75 % | 1,5 роки |
| 2. | Пошук інвесторів, пошук компаній збуту, налагодження виробництва, пошук наукових ресурсів, вихід на ринок | 60% | 2 роки |

Обрано альтернативу № 1.

4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Вибір цільових груп потенційних споживачів

| № п/п | Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів | Готовність споживачів сприйняти продукт | Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту) | Інтенсивність конкуренції в сегменті | Простота входу у сегмент |
|--|--|---|---|--------------------------------------|--------------------------|
| 1. | Приватні підприємства | Готові | Високий | Висока | Середня |
| 2. | Приватні особи | Часткова готовність | Середній | Середня | Середня |
| 3. | Державні підприємства | Часткова готовність | Середній | Висока | Висока |
| Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1 та №2. | | | | | |

Визначення базової стратегії розвитку

| № п/п | Обрана альтернатива розвитку проекту | Стратегія охоплення ринку | Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи | Базова стратегія розвитку |
|-------|--------------------------------------|---|--|---------------------------|
| 1. | Диференційований маркетинг | Інноваційність технології та широке поширення завдяки дилерській мережі дозволять забезпечити швидке поширення на ринку | Інноваційність технології | Стратегія диференціації |

Обрано стратегію диференціації.

Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

| № п/п | Чи є проект «першопрохідцем» на ринку? | Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів? | Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які? | Стратегія конкурентної поведінки |
|-------|--|--|---|----------------------------------|
| 1. | Так | Так | Так, показники довговічності | Виклику лідера |

Визначення стратегії позиціонування

| № п/п | Вимоги до товару цільової аудиторії | Базова стратегія розвитку | Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту | Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових) |
|-------|---|---------------------------|--|--|
| 1. | Підвищена, в порівнянні з конкурентами, продуктивність та довговічність | Диференціація | Інноваційність покращення характеристик ФЕП. | Оптимальне співвідношення ціна/якість, відсутність необхідності самостійного встановлення продукту, пряма співпраця з виробниками сонячних модулів |

4.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

| № п/п | Потреба | Вигода, яку пропонує товар | Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити) |
|-------|------------------------------|---|---|
| 1. | Покращення характеристик ФЕП | Збільшення ККД сонячного елемента без кардинальної зміни технології | Конкуренти не впливають на продуктивність сонячних елементів або не можуть забезпечити якісне покращення продуктивності |

Опис трьох рівнів моделі товару

| Рівні товару | Сутність та складові | | |
|--|---|------|----------------|
| I. Товар за задумом | Типовий сонячний модуль з наночастинками, що покращують його продуктивність | | |
| II. Товар у реальному виконанні | Властивості/характеристики | М/Нм | Вр/Тх /Тл/Е/Ор |
| | 1. Підвищення ККД ФЕП | М | |
| | 2. Ціна 200 у.о./комплект | М | |
| | 3. Захист наночастинок | М | |
| | 4. Довговічність. | М | |
| | Якість: довговічність 8 років | | |
| | Пакування: розібрана продукція в коробках | | |
| Марка: "InoSol" | | | |
| III. Товар із підкріпленням | До продажу: гарантія. | | |
| | Після продажу: доставка, встановлення, обслуговування. | | |
| За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патент | | | |

Визначення меж встановлення ціни

| № п/п | Рівень цін на товари-замінники | Рівень цін на товари-аналоги | Рівень доходів цільової групи споживачів | Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу |
|-------|--------------------------------|------------------------------|--|---|
| | - | 125 – 200 у.о./комплект | >1000 у.о. для приватних осіб >10000 у.о. для підприємств | 0 – 50 у.о./комплект |

Формування системи збуту

| № п/п | Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів | Функції збуту, які має виконувати постачальник товару | Глибина каналу збуту | Оптимальна система збуту |
|-------|---|---|-----------------------|-----------------------------------|
| | Замовлення товару на сайті (виробник) або через дилерські мережі (посередник) | Встановлення продукту, інформування про характеристики, зберігання, сортування, гарантійні випадки. | Канал нульового рівня | Збут продукції через посередників |

Концепція маркетингових комунікацій

| № п/п | Специфіка поведінки цільових клієнтів | Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти | Ключові позиції, обрані для позиціонування | Завдання рекламного повідомлення | Концепція рекламного звернення |
|-------|--|--|---|--|---|
| | Застосування товару для перетворення сонячної енергії в електроенергію | Прямі - канал комунікації, коли інформація передається безпосередньо від інформатора до інформованої особи | Збільшення продуктивності сонячного елементу, оптимізована технологія | Поширення інформації щодо появи іноваційного продукту з покращеними характеристиками акцентування уваги на позитивних сторонах товару: вища продуктивність, додатковий захист, комунікація з клієнтами, безкоштовне встановлення | Звернення засноване на відмінностях між рекламованим товаром і тим, що пропонують конкуренти. Звернення ґрунтується на тому чи іншому мотиваційному підході, покликаною впливати на споживчі переваги покупців - наприклад, функціональну перевагу, задоволення, імідж, захоплення. |

Висновки:

Можливість ринкової комерціалізації проекту є досить високою через інноваційність технології та відсутність прямих конкурентів. Оскільки ринок сонячної енергетики наразі є зростаючим, то вихід товару з оптимальним співвідношенням ціна/якість дозволить захопити частину ринку, що збирається перейти до цього виду забезпечення енергією. Завадою може стати вибір користувачами більш дешевих та менш продуктивних аналогів та здорожчання матеріалів для виробництва. В загальному, імплементація проекту є доцільною.

ВИСНОВКИ

Під час виконання магістерської дисертації було здійснено літературний огляд можливих варіантів застосування наночастинок благородних металів в фотовольтаїці, сенсориці та медицині. Проведено аналіз методів синтезу та осадження наночастинок благородних металів для різних застосувань і електроніці.

Розроблено технологію осадження наночастинок благородних металів на функціональні шари кремнієвих сонячних елементів з метою підвищення їх ефективності та досліджено структурні особливості та хімічний склад наночастинок методом скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійним аналізом. В результаті дослідження оптичних показників прозорих структур, що містять НЧ, було підтверджено наявність наночастинок благородних металів на поверхні зразків, а також зареєстровано ефект ЛППР за їх участі.

В роботі було встановлено вплив природи, розміру та концентрації наночастинок благородних металів на фотоелектричні характеристики кремнієвих сонячних елементів. Було встановлено, що оптимальними технологічними умовами введення наночастинок “зверху на прилад” є використання розчину №3, що містить НЧ анізотропної форми проміжного розміру із ряду крупності, у концентрації 400 мг/дм^3 та використання розчину №5, що містить НЧ ізотропної форми розміру 120 нм, у концентрації $33,3 \text{ мг/дм}^3$. Використання цих розчинів призводить до максимального приросту струму короткого замикання – на 7,5 та 5,7% та напруги розімкнутого кола – на 2,1 та 3,7% відповідно.

Для НЧ анізотропної форми (трикутні призми, палички), що були використані у роботі, для покращення фотоелектричних характеристик оптимальним було використання концентрованих вихідних розчинів, а для НЧ ізотропної форми (сфери) – розбавлених вихідних розчинів у співвідношенні 1:2.

Оптимальними технологічними умовами введення наночастинок “всередину приладу” є використання розчину №1, що містить НЧ анізотропної форми дрібного розміру із ряду крупності, у концентрації 133 мг/дм^3 методом

електроосадження та розчину №6, що містить НЧ ізотропної форми розміру 147 нм, у концентрації 33,3 мг/дм³ методом фотоелектроосадження. Використання цих розчинів призводить до максимального приросту струму короткого замикання – в 2,8 та 3,8 рази та напруги розімкнутого кола – в 3,2 та 3 рази відповідно.

Загалом в даній роботі вдалося максимально збільшити струм короткого замикання та напругу розімкнутого кола ФЕП без НЧ (2,94 мА/см² та 168,5 мВ) шляхом введення НЧ золота розміром 147 нм з концентрацією розчину 33,3 мг/дм³ методом електроосадження під дією світла (до 11,23 мА/см² та 505 мВ).

Останнім кроком було проведено дослідження стабільності зразків за довготривалого зберігання. Для більшості сонячних елементів, що містили наночастинки благородних металів, після одного року зберігання спостерігається погіршення струму короткого замикання та покращення напруги розімкнутого кола, що у підсумку призводить до незначного погіршення ККД або до його покращення.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Коваль В.М., Богдан О.В., Іващук А.В., Якименко Ю.І. Кремнієва сонячна енергетика на шляху до третього покоління фотоелектричних перетворювачів // Праці Інституту електродинаміки Національної академії наук України: Збірник наукових праць. Спеціальний випуск. Частина 1.– К.: Інститут електродинаміки НАН України, 2011.– С.171-181.
2. Dmytro Kotov, Viktoriia Koval, Dinh Thi Thuy Duong, So-Hye Cho. Silica Core-shell Formation of Nanophosphors // 2017 IEEE 37-th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). Conference Proceedings, 18-20 April, 2017. – Kyiv, Ukraine. – p. 213 – 216.
3. V. M. Koval, Y. V. Yasiievych, M. G. Dusheiko, A. V. Ivashchuk, O. V. Bogdan, Y. I. Yakymenko. Optical Properties of Silicon Nanocomposites Containing Rare Earth Metals // Nanopages. – 2013. – Vol.8, №2. – p. 9-16.
4. V.Koval, Yu. Yakymenko, A. Ivashchuk, M. Dusheyko, M. Fadiev, T. Borodina, D. Didichenko. Application of Au Nanoparticles for Silicon Heterojunction Solar Cells // 2018 IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). Conference Proceedings, 24-26 April, 2018. – Kyiv, Ukraine. – p. 186 – 190.
5. Дідиченко Д.В. Осадження наночастинок золота на поверхню кремнієвого ФЕП // X Міжнародна науково-технічна конференція молодих вчених «Електроніка-2017», 25-27 квітня 2017. – Київ, Україна. – с. 219 – 223.
6. Denys Didychenko. Effect of gold nanoparticles on photovoltaic properties of solar cells // XVIII International Young Scientists' Conference On Applied Physics. Conference Proceedings, 22-26 May, 2018. – Kyiv, Ukraine. – p. 58 – 59
7. Rasha M. Elnoby, M. Hussein Mourad Salah, L. Hassab Elnaby, Maram T.H bou Kana. Monocrystalline solar cells performance coated by silver nanoparticles: Effect of NPs sizes from point of view Mie theory // Optics & Laser Technology. – 2018. Vol.101, – p. 208 – 215.

8. Starowicz Z., Kędra A., Berent K., Gawlińska K., Gwóźdź K., Zielony E., Kulesza-Matlak G., Socha R. P., Drabczyk K., Płaczek-Popko E., Lipiński. Influence of Ag nanoparticles microstructure on their optical and plasmonic properties for photovoltaic applications // *Solar Energy*. – 2017. Vol. 158, –p. 610 – 616.
9. K. Veerathangam, Muthu Senthil Pandian, P. Ramasamy. Photovoltaic performance of Ag-doped CdS quantum dots for solar cell application // *Materials Research Bulletin*. – 2017. Vol. – 94, p. 371 – 377.
10. Habibuddin Shaik, U. Basavaraju, S. N. Rachith, M. Sundaramurthy, Abdul Sattar Sheik, G. Mohan Rao. Surface-plasmon-induced photoabsorption of Ag nanoparticle embedded a-Si solar cell // *Optical Materials*. – 2017. Vol. 73. – p. 179 – 187.
11. Enrichi F., Quandt A., Righini G. C. Plasmonic enhanced solar cells: Summary of possible strategies and recent results // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. Vol. 82, Part 3, – P. 2433 – 2439
12. ScienceDirect.com | Science, health and medical journals. URL: <https://www.sciencedirect.com/>
13. Gabriele Faraone, Ritika Modi, Sarita Marom, Alessandro Podestà, Marcel Di Vece. Increasing the optical absorption in a-Si thin films by embedding gold nanoparticles // *Optical Materials*. – 2018. Vol. 75, – P. 204 – 210.
14. M. M. Giangregorio, et al. Synthesis and characterization of plasmon resonant gold nanoparticles and graphene for photovoltaics // *Materials Science and Engineering: B*. – 2013. Vol. 178, Issue 9. – p. 559 – 567.
15. Maria Losurdo, et al. Enhanced absorption in Au nanoparticles/a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells exploiting Au surface plasmon resonance // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2009. Vol. 93, Issue 10. – p. 1749 – 1754.
16. Kazi Islam, Farsad Imtiaz Chowdhury, Ali Kemal Okyay, Ammar Nayfeh. Comparative study of thin film n-i-p a-Si:H solar cells to investigate the effect of absorber layer thickness on the plasmonic enhancement using gold nanoparticles // *Solar Energy*. – 2015. Vol. 120. – p. 257 – 262.

- 17.Kazi Islam, Aasha Alnuaimi, Enes Battal, Ali Kemal Okyay, Ammar Nayfeh. Effect of gold nanoparticles size on light scattering for thin film amorphous-silicon solar cells // *Solar Energy*. – 2014. Vol. 103. – p. 263 – 268.
- 18.Daniel Derkacs, Peter Matheu. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles // *Applied physics letters*. – 2006. – Vol. 89, Issue 9. – p. 093103-1–093103-3.
- 19.K. R. Catchpole, and A. Polman. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells // *Applied Physics Letters*, – 2008. – Vol.92, Issue 19.
- 20.S. Pillaia, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green. Surface plasmon enhanced silicon solar cells // *Applied Physics Letters*, – 2007. – Vol.101, Issue 9.
- 21.Malek Atyaoui, Aetf Atyaoui, et al. Enhancement in photovoltaic properties of silicon solar cells by surface plasmon effect of palladium nanoparticles // *Superlattices and Microstructures*. – 2016. – Vol.92. – p. 217 – 223.
- 22.A. Axelevitch, et al. Application of gold nano-particles for silicon solar cells efficiency increase // *Applied Surface Science*. – 2014. Vol. 315. – p. 523 – 526.
- 23.Thomas van der Vliet, Marcel Di Vece. Shifting the aluminum nanoparticle plasmon resonance to the visible with SiN and a-Si thin films // *Thin Solid Films*. – 2016. Vol. 603. – p. 404 – 407.
- 24.Aile Tamm, Ilona Oja Acik, T ~onis Arroval, Arne Kasikov, Helina Seemen, Margus Marandi, Malle Krunks, Arvo Mere, Kaupo Kukli, Jaan Aarik. Plasmon resonance effect caused by gold nanoparticles formed on titanium oxide film // *Thin Solid Films*. – 2016. Vol. 616. – p. 449 – 455.
- 25.Keon-U Lee, Trung Hieu Tran, Sang Hoon Kim, Hyung-Joon Shin. Fabrication of nanoporous gold thin films on glass substrates for amperometric sensing of aniline // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. Vol. 713, – p. 132 – 137.
- 26.Celeste Alexander, Krisanu Bandyopadhyay. Two dimensional palladium nanoparticle assemblies as electrochemical dopamine sensors // *Inorganica Chimica Acta*. – 2017. Vol. 468, – p. 171 – 176.

27. Brigida Alfano, Ettore Massera, Tiziana Polichetti, Maria Lucia Miglietta, Girolamo Di Francia. Effect of palladium nanoparticle functionalization on the hydrogen gas sensing of graphene based chemi-resistive devices // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. Vol. 253, – p. 1163 – 1169.
28. Chen Huey-Ing, Cheng Yu-Chih, Chang Ching-Hong, Chen Wei-Cheng, Liu I-Ping, Lin Kun-Wei, Liu Wen-Chau. Hydrogen sensing performance of a Pd nanoparticle/Pd film/GaN-based diode // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. Vol. 247.
29. Hoang Thi Hien, Ho Truong Giang, Nguyen Van Hieu, Tran Trung, Chu Van Tuan. Elaboration of Pd-nanoparticle decorated polyaniline films for room temperature NH_3 gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. Vol. 247, p. 348 – 356.
30. Wei Liu, Karl Hiekel, René Hübner, Hanjun Sun, Adriana Ferancova, Mika Sillanpää. Pt and Au bimetallic and monometallic nanostructured amperometric sensors for direct detection of hydrogen peroxide: Influences of bimetallic effect and silica support // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. Vol. 255, p. 1325 – 1334.
31. Medici Serenella, Peana Massimiliano, Nurchi Valeria, Lachowicz Joanna, Crisponi Guido, Zoroddu Maria. Noble metals in medicine: Latest advances // *Coordination Chemistry Reviews*, – 2014, P. 22.
32. Ya Su, Hua Guo, Zuoshang Wang, Yumei Long, Weifeng Li, Yifeng Tu. Au@Cu₂O core-shell structure for high sensitive non-enzymatic glucose sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. Vol. 255, part 3. – p. 2510 – 2519.
33. Feng Lu, Tennyson L. Doane, Jun-Jie Zhu, Clemens Burda. Gold nanoparticles for diagnostic sensing and therapy // *Inorganica Chimica Acta*. – 2012. Vol. 393, p. 142 – 153.
34. Lei Qin, Guangming Zeng, Cui Lai, Danlian Huang, Piao Xu, Chen Zhang, Min Cheng, Xigui Liu, Shiyu Liu, Bisheng Li, Huan Yi. “Gold rush” in modern science: Fabrication strategies and typical advanced applications of gold

- nanoparticles in sensing // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2018. Vol. 359, p. 1 – 31.
35. Glutathione – Wikipedia. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Glutathione>
36. Бородинова Т. И. и др. Рост нанокристаллов золота в смеси первичных спиртов // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2015 – Т. 7, № 1 – с. 01032-1 – 01032-10.
37. Kravets Anatolii, T. I. Borodinova, Kravets Vasyl. Strong plasmon enhancement of magneto-optical Kerr rotation in Co–AlO nanogranular films coated with gold nanoparticles // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2016. Vol. 33, Issue 3. – p. 302 – 307.
38. Gregory F. Brown and Junqiao Wu. Third generation photovoltaics // *Laser & Photon*. – 2009. – Rev. 3, No. 4. – p. 394–405.
39. Шуста В. С., Кедюлич В. М., Сливка О. Г. Джерела та приймачі світла. Лабораторний практикум. Частина 2. – Ужгород, 2006. – 72 с.
40. Ivashchuk A.V., Koval V.M., et al. Heterojunction solar cells with nanostructured silicon thin films on monocrystalline silicon substrates // *Proceedings of ICFBN-2013*, 30 September - 4 October, 2013. – Alushta, Ukraine. – p. 290 – 293.